Tome 21 N° 6 Juin 1960

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

RELAXATION D'UN SYSTÈME FAIBLEMENT COUPLÉ A UN THERMOSTAT

Par J. YVON,
C. E. N. de Saclay, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).

Résumé. — Traitement quantique. Importance des composantes non diagonales de l'opérateur densité. Hypothèse du chaos initial. Traitement des corrélations entre deux systèmes légèrement couplés par une méthode de perturbation. Exemple d'un système simple couplé à un thermostat : équilibre, constantes de temps et phénomènes non linéaires.

Abstract. — Quantum mechanical treatment. Importance of the of diagonal elements of the density operator. Hypothesis of the initial chaos. Treatment of the correlations between two weakly coupled systems by a perturbation method. Example of a simple system coupled to a thermostat : equilibrium relaxation times and non linear phenomena.

1. **Hypothèse du chaos initial.** — La théorie moléculaire des phénomènes irréversibles qui se manifestent dans les transformations macroscopiques dès qu'elles ne sont pas infiniment lentes est actuellement l'objet de nombreuses études. Le domaine le mieux exploré de cette théorie est dominé par l'équation de Boltzmann. Cette équation a donné lieu à d'innombrables applications : c'est une matière qui, même aujourd'hui, est loin d'être épuisée.

L'équation de Boltzmann ne concerne que les gaz dans un état de densité modérée. Sa déduction suppose que les forces intermoléculaires sont à courte portée. Elle ne tient compte en conséquence que des rencontres de molécules prises deux à deux. En restant fidèle à l'hypothèse des forces à courte portée, il n'a pas été possible d'aller beaucoup plus loin que d'y introduire tant bien que mal l'effet des rencontres triples. L'extension aux forces à longue portée — c'est principalement le problème des plasmas très ionisés — n'a pas reçu de solution irréprochable.

Ce succès limité des tentatives de généralisation, de l'équation de Boltzmann tient au fait que les difficultés de calcul s'accumulent avec les difficultés physiques au point de rendre les raisonnements assez obscurs. C'est que l'équation de Boltzmann elle-même demande des éclaircissements.

Du point de vue des principes, le problème est de concilier l'équation de Boltzmann et les équations élémentaires de la mécanique, c'est-à-dire une équation relativement microscopique et entachée d'irréversibilité d'une part et des équations foncièrement microscopiques et tout à fait exemptes d'irréversibilité d'autre part. L'utilisation comme intermédiaire de l'équation de Liouville donne une meilleure délimitation de ce problème. Il n'en est pas résolu pour autant.

L'équation de Boltzmann est une équation de la mécanique classique. La mécanique quantique a apporté de nouvelles lumières à la mécanique statistique, ceci essentiellement parce que la mécanique quantique, étant probabiliste par essence, s'intègre sans hypothèse particulière la mécanique statistique. Il est donc naturel de rechercher la conciliation de la réversibilité mécanique et de l'irréversibilité macroscopique dans le cadre de la mécanique quantique.

A ces raisons de principe il s'ajoute un avantage pratique. L'immense effort de développement de la mécanique quantique depuis trente ans a doté celle-ci de puissants moyens de calculs. Il n'est pas douteux, puisque la mécanique classique est une approximation de la mécanique quantique, que tout moyen qui est bon pour la seconde est aussi bon pour la première et que ces progrès peuvent être mis à profit dans le domaine de la mécanique statistique classique et notamment dans l'étude de l'irréversibilité. Mais cet effort de transposition des méthodes n'est pas indispensable. Ce qui ne veut pas dire que la mécanique quantique seule est susceptible d'engendrer l'irréversibilité.

Les systèmes mécaniques auxquels nous pensons ici ont un grand nombre de degrés de liberté. Leur description classique s'effectue à l'aide d'une fonction de toutes les coordonnées spatiales, de toutes les quantités de mouvement et du temps : c'est la densité en phase. La description quantique s'effectue à l'aide de la matrice densité : celle-ci comporte dans la présentation spatiale, le même nombre de variables que la densité en phase, mais ce ne sont pas les mêmes. La matrice densité dépend en effet de deux jeux de coordonnées spatiales et du temps. Il est possible, si on le désire, d'adopter les variables indépendantes de la théorie classique dans la théorie quantique. Mais cette modification, qui permet de rapprocher les deux points de vue et de procéder à l'écriture de l'approximation classique lorsque le formalisme quantique est connu, engendre d'inutiles complications pour le traitement quantique lui-même.

Par des raisonnements, qu'aujourd'hui nous pouvons nous permettre de regarder comme intuitifs, Pauli a jeté les fondements d'une théorie quantique des phénomènes irréversibles. Prenant comme inconnue ce qu'on appelle aujourd'hui la population des états énergétiques d'un système, il a formulé l'équation d'évolution de ces populations. Cette équation permet de montrer qu'un système hors d'équilibre tend vers l'équilibre thermodynamique. Écrite dans un contexte très différent, elle n'est pas sans analogie avec l'équation de Boltzmann.

L'équation de Pauli peut s'énoncer dans le langage des matrices densités. La matrice densité doit être exprimée non plus à l'aide des coordonnées continues, mais à l'aide du système orthonormé des états énergétiques du système. Dans cette représentation, les éléments diagonaux de la matrice densité ne sont pas autre chose que les populations dont il vient d'être question. Quant aux éléments non diagonaux, on s'en débarrasse par des artifices : ils ne figurent pas dans l'équation de Pauli.

Les progrès dans la voie ouverte par Pauli ont été tentés dans deux directions différentes : la première a consisté, dans des recherches d'un caractère général, à trouver une justification des artifices précités. C'est dans cette ligne qu'il faut situer les recherches de Van Hove [1].

La seconde a été de moindre ambition, plus utilitaire. Les phénomènes de la résonance magnétique, soit électronique, soit nucléaire, sont typiquement quantiques. Lorsqu'ils sont observés dans un milieu macroscopique, un cristal, un liquide, certains effets irréversibles, la tendance du système à atteindre l'équilibre thermodynamique se manifeste avec éclat. Les spécialistes de ces questions [2] ont donc été conduits pour leurs propres besoins à imaginer la théorie des phénomènes qu'ils étudiaient. Une de leurs conclusions, qui a ici une importance majeure, est qu'il n'est pas question d'effacer, fût-ce par des raisonnements ingénieux, les éléments non diagonaux : ils sont indispensables à la description des phénomènes. Du point de vue de la résonance magnétique, le problème n'est pas de justifier l'équation de Pauli. Il s'agit de trouver une équation plus large.

Il semble que cette attitude doive gouverner aussi les recherches de portée générale. Il ne faut pas rechercher une équation d'évolution des populations. Il faut rechercher une équation d'évolution de la matrice densité. Que dans certains cas les éléments non diagonaux s'annulent ou soient sans importance, ce point ne saurait faire de doute étant donné le succès de l'équation de Pauli en maintes applications. Il n'en reste pas moins qu'il faut voir la question sous un angle différent.

Les recherches pour fonder l'équation de Pauli reposent généralement sur l'arbitraire que comporte la définition des états propres d'un système : ces états propres ont chacun une phase arbitraire. Il en résulte que, lorsqu'on prend ces états pour base d'une certaine représentation d'une matrice, les éléments diagonaux sont bien définis cependant que les éléments non diagonaux ne le sont pas. Une moyenne prise sur ces phases arbitraires annule les éléments non diagonaux. Cette propriété est la source des raisonnements qui ont pour objet de minimiser le rôle des éléments non diagonaux. Notre opinion sur le rôle des éléments non diagonaux nous conduit à imaginer tout autre chose.

Après l'exemple de la résonance magnétique, il est possible d'en citer un autre : Prigogine et Résibois [3] ont examiné comment un gaz quantique approche de l'équilibre. Ils utilisent à propos de chaque degré de liberté les états propres individuels de chaque particule tels qu'ils sont définis lorsqu'on néglige toute interaction. Ils aboutissent à une équation du type de Pauli. Ce qui veut dire qu'ils se sont débarrassés des éléments non diagonaux dont nous avons parlé plus haut : ce résultat a pu être atteint parce que ces auteurs ont traité seulement le cas d'un fluide homogène, ils ont traité un problème particulier de l'approche à l'équilibre que l'on pourrait appeler le problème de la « thermalisation » — s'il s'agissait d'un problème classique on dirait qu'ils ont montré comment un gaz homogène où la répartition des vitesses est d'abord quelconque acquiert peu à peu une répartition maxwellienne. Comme Prigogine et Résibois le remarquent eux-mêmes dans une courte note (page 814) leur méthode ne couvre pas les phénomènes de transport — avec leur escorte, viscosité, conductibilité thermique, etc... Cette remarque renforce l'idée que le problème général n'est pas de justifier directement l'équation de Pauli.

Je me propose d'explorer ici avec quelques détails une hypothèse que j'ai déjà utilisée dans plusieurs publications [4] et qui a été également préconisée par Tchen à propos des plasmas.

Cette hypothèse comporte deux parties :

1° Tout système s'est trouvé constitué à un moment donné par le rapprochement de ses éléments — éléments qui ont pu être soit microscopiques soit macroscopiques.

2° Avant le rapprochement, les éléments qui étaient séparés n'avaient aucune corrélation entre eux. C'est l'hypothèse du chaos initial.

Il faut bien dire que la première hypothèse risque de nous obliger à remonter extrêmement loin dans le passé du système. La seconde est analogue à l'hypothèse du chaos moléculaire posée par Boltzmann dans la déduction de son équation, mais ici elle n'est demandée que pour l'instant initial. Notre hypothèse du chaos initial ne demande pas d'autre justification que le succès de ses conséquences, alors que l'hypothèse du chaos moléculaire doit être continuellement renouvelée à chaque instant. La justification de l'hypothèse du chaos moléculaire, dans la ligne de l'hypothèse du chaos initial, réduira si on y parvient, cette première hypothèse à n'être qu'une approximation.

Ce qu'il faut souligner aussi c'est que nous n'essaierons nullement de décrire la formation du système, nous contentant seulement de l'idée utilitaire qu'à un instant très lointain dans le passé il n'y avait pas de corrélation. Pratiquement notre hypothèse sera donc moins ambitieuse que les deux propositions précédentes, mais aussi moins claire.

L'hypothèse du chaos initial est une hypothèse purement statistique. Van Hove (*loc. cit.*, p. 536) a souligné que seule une hypothèse sur la structure de l'état initial peut concilier la réversibilité des équations dynamiques avec l'irréversibilité des phénomènes macroscopiques naturels. Il est clair que notre hypothèse satisfait à cette prescription.

Nous nous proposons d'appliquer ici nos hypothèses au cas de deux systèmes en faible interaction. Ceci afin de réduire les difficultés mathématiques. L'inconvénient toutefois est le suivant : la division d'un système en deux parties est physiquement assez évidente dans bien des cas, mais s'il s'agit de décrire un problème de caractère général, elle est à première vue purement formelle.

2. **Les corrélations et l'évolution.** — Un système isolé, C, est composé de deux parties A et B. L'hamiltonien de A est désigné par $\hbar H_A$, celui de B par $\hbar H_B$. L'interaction entre A et B est représentée par l'hamiltonien $\hbar V$. Le système global C a donc pour hamiltonien :

$$\hbar H = \hbar(H_A + H_B + V).$$

Pour le moment nous n'imposons pas à ces hamiltoniens d'être indépendants du temps.

La situation du système C à un instant donné est représentée par une matrice densité appropriée. Au point de vue du langage, le terme de matrice évoque un certain type de représentation. Nous préférons souvent parler d'opérateur densité plutôt que de matrice densité, adoptant ainsi un point de vue plus abstrait. Nous désignerons par μ cet opérateur. Nous posons en général, X et Y étant deux opérateurs quelconques :

$$[X, Y] = XY - YX.$$

Ceci dit, l'évolution de μ est écrite par l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu = [H, \mu]. \qquad (1)$$

Si on ne s'intéresse qu'au système A, l'information fournie par μ est trop généreuse. Une régression permet d'obtenir l'opérateur densité relatif au système A seul :

$$\mu_A = T_B\,\mu.$$

L'opérateur T_B consiste à prendre une trace — partielle — à travers le système B. De même, le système B est entièrement situé par la connaissance de :

$$\mu_B = T_A\,\mu.$$

Notons que pour le moment nous ne précisions nullement s'il s'agit de systèmes macroscopiques.

L'évolution de μ_A et celle de μ_B s'obtiennent en prenant membre à membre des traces de l'équation (1) :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu_A = [H_A, \mu_A] + T_B[V, \mu], \qquad (2)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu_B = [H_B, \mu_B] + T_A[V, \mu].$$

Ces équations se suffiraient à elles-mêmes si l'interaction V était nulle.

Introduisons les notations suivantes :

$$H_0 = H_A + H_B,$$

$$U = \exp. - i\int_0^t H\,\mathrm{d}t,$$

$$U_0 = \exp. - i\int_0^t H_0\,\mathrm{d}t.$$

L'équation (1) permet d'exprimer l'opérateur densité μ à l'instant t en fonction de sa valeur initiale :

$$\mu(t) = U\,\mu(0)\,U^{-1}. \qquad (3)$$

Réciproquement :

$$\mu(0) = U^{-1}\,\mu(0)\,U.$$

Un calcul de traces donne :

$$\mu_A(0) = T_B\,U^{-1}\,\mu(t)\,U,$$

$$\mu_B(0) = T_A\,U^{-1}\,\mu(t)\,U.$$

Écrivons qu'il n'y avait aucune corrélation entre les deux systèmes à l'instant initial :

$$\mu(0) = \mu_A(0)\,\mu_B(0). \qquad (4)$$

On notera qu'une telle relation n'est possible que si les deux systèmes ne sont pas susceptibles d'échanger des particules de même nature, plus ou moins nombreuses, car au cas contraire elle ne satisferait pas aux conditions de symétrie qu'imposent bosons ou fermions.

Maintenant on élimine $\mu(0)$, $\mu_A(0)$, $\mu_B(0)$.

Il vient :

$$\mu(t) = U(T_B\, U^{-1}\,\mu(t)\, U)\,(T_A\, U^{-1}\,\mu(t)\, U)\, U^{-1}. \quad (5)$$

Il est commode d'introduire l'opérateur unitaire :

$$\Omega(t) = U(t)\, U_0(t)^{-1}. \quad (6)$$

Son inverse est :

$$\Omega(t)^{-1} = U_0(t)\, U(t)^{-1}.$$

On élimine alors l'opérateur H de l'expression (5). Le jeu des produits ou les possibilités de permutation dans les calculs de trace fait disparaître également H_0. Il reste :

$$\mu(t) = \Omega(t)\,(T_B\,\Omega(t)^{-1}\mu(t)\,\Omega(t))\,(T_A\,\Omega(t)^{-1}\mu(t)\,\Omega(t))\,\Omega(t)^{-1}. \quad (7)$$

Introduisons maintenant l'hypothèse suivant laquelle l'interaction V est faible.

$\Omega(t)$ diffère peu de l'unité. On posera :

$$\Omega(t) = 1 - iL(t), \quad (8)$$

L étant un opérateur hermitique du premier ordre dont l'expression est donnée par la théorie des perturbations :

$$L(t) = \int_0^t U_0(\theta)\, V U_0(\theta)^{-1}\, d\theta.$$

Au premier ordre, l'équation (7) se simplifie :

$$\mu = \mu_A\,\mu_B - i[L(t),\, \mu_A\,\mu_B] + i\mu_B\, T_B[L(t),\, \mu] + i\mu_A\, T_A[L(t),\, \mu]. \quad (9)$$

Tous les opérateurs densités étant considérés au même instant t, on a négligé et on négligera désormais d'expliciter leur dépendance du temps. La différence

$$\mu - \mu_A\,\mu_B$$

est du premier ordre. Il est légitime de remplacer dans les deux derniers termes de (9) l'opérateur μ par le produit $\mu_A\,\mu_B$, ce qui donne :

$$\mu = \mu_A\,\mu_B - i[L(t),\, \mu_A\,\mu_B] + i\mu_B\, T_B[L(t),\, \mu_A\,\mu_B] + i\mu_A\, T_A[L(t),\, \mu_A\,\mu_B]. \quad (10)$$

La formule (10) exprime en fonction de l'état de chacun des systèmes — au premier ordre — ce que sont devenues les corrélations initialement nulles à l'instant t.

Comme

$T_{AB}[L(t),\, \mu_A\,\mu_B] = 0$ en raison des propriétés des traces

$T\mu_B = 1$ par normalisation

la trace partielle membre à membre de l'équation (10) sur B donne comme il convient :

$$T_B\,\mu = \mu_A.$$

Détaillons les traces qui figurent dans la formule (10). Par exemple :

$$T_B[L,\, \mu_A\,\mu_B] = T_B[L\,\mu_A\,\mu_B - \mu_A\,\mu_B\, L] = (T_B\, L\,\mu_B)\,\mu_A - \mu_A(T_B\, L\,\mu_B).$$

On posera :

$$\mu_A\,\mu_B = \nu$$
$$T_B\, L\,\mu_B = L_A$$
$$T_A\, L\,\mu_A = L_B$$
$$L' = L - L_A - L_B.$$

Il vient donc :

$$\mu = \nu - i[L',\, \nu]. \quad (12)$$

Introduisons l'expression (12) de μ dans l'équation (2) d'évolution de μ_A. Nous obtenons, au deuxième ordre, l'équation suivante :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu_A = [H_A + V_A,\, \mu_A] - iT_B(VL'\nu + \nu L'V - V\nu L' - L'\nu V). \quad (13)$$

On a posé :

$$V_A = T_B\, V\mu_B.$$

L'équation (13) a pour conséquence, comme il convient, la conservation de la trace de μ_A :

$$\frac{d}{dt} T_A\,\mu_A = 0.$$

Une équation analogue à (13) peut s'écrire pour le système B. L'ensemble de ces deux équations constitue un système autonome et complet pour décrire l'évolution du système à l'approximation envisagée.

Étant donné que nous n'avons rien fait d'autre que d'introduire une hypothèse sur l'état initial, μ défini par (12) vérifie de son côté l'équation fondamentale (1), comme il est aisé de s'en assurer par simple substitution. Toutefois cette vérification n'a lieu qu'au premier ordre.

Il est possible de présenter de diverses manières l'équation d'évolution, ces présentations étant plus ou moins commodes suivant les circonstances.

1° On fait apparaître explicitement L_A et L_B. On s'aperçoit alors que le terme en L_B peut s'incorporer dans l'hamiltonien :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu_A = [H_A + V_A + iT_B[V,\, L_B]\,\mu_B,\, \mu_A] - iT_B\{VL\mu_A\,\mu_B + \mu_A\,\mu_B\, LV - V\mu_A\,\mu_B\, L - L\mu_A\,\mu_B\, V\} + i\{V_A\, L_A\,\mu_A + \mu_A\, L_A\, V_A - V_A\,\mu_A\, L_A - L_A\,\mu_A\, V_A\}. \quad (14)$$

2° On peut grouper autrement ces deux derniers termes de manière à faire apparaître les différences :

$$L'' = L - L_A,$$
$$V'' = V - V_A.$$

Il vient :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu_A = [H_A + V_A + iT_B[V, L_B]\,\mu_B, \mu_A]$$
$$- iT_B(V''L''\mu_A\,\mu_B + \mu_A\,\mu_B\,L''V''$$
$$- V''\mu_A\,\mu_B\,L'' - L''\,\mu_A\,\mu_B\,V''). \qquad (15)$$

Cette formule montre qu'une partie importante de l'interaction entre les deux systèmes est gouvernée par les « fluctuations » V'' et L''.

3° Les présentations qui précèdent ne diffèrent que formellement. Maintenant nous observerons qu'un problème de perturbation n'est pas exactement défini. La décomposition de l'hamiltonien du système global en trois éléments

$$H_A + H_B + V,$$

dont le dernier est du premier ordre, peut être remplacée par une autre décomposition où de petites quantités sont ajoutées aux hamiltoniens principaux H_A et H_B, mais retranchées de la perturbation, ce qui conduit à une nouvelle décomposition du type suivant :

$$H_A + K_A + H_B + K_B + (V - K_A - K_B). \qquad (16)$$

3. **Corrélations limites.** — Nous nous limitons maintenant au cas où les hamiltoniens ne dépendent pas du temps. Nous désignerons les états propres du système A par a, b, c..., ceux du système B par α, β, γ, ... Cette notation peu symétrique est commode parce que par la suite les systèmes A et B jouent des rôles très différents. L'élément de matrice de L s'écrit :

$$L_{a\alpha,b\beta}(t) = \int_0^t e^{-i(H_a+H_\alpha)\theta}\,V_{a\alpha,b\beta}\,e^{i(H_b+H_\beta)\theta}.\,d\theta \quad (1)$$

Si l'un des systèmes au moins a un spectre continu, cet élément de matrice a une limite lorsque t devient très grand. Cette limite s'écrit :

$$L_{a\alpha,b\beta}(\infty) = \lim_{\sigma=0}\frac{V_{a\alpha,b\beta}}{H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha + i\sigma}$$
$$= \left[i\frac{\mathcal{P}}{H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha}\right.$$
$$\left. + \pi\delta(H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha)\right] V_{a\alpha,b\beta}. \qquad (2)$$

Il suffit de reculer suffisamment l'origine des temps pour avoir le droit désormais de remplacer dans les équations du paragraphe précédent $L(t)$ par $L(\infty)$ que nous désignerons dans la suite par L tout court. En même temps il faut nécessairement reculer indéfiniment dans le passé l'application de l'hypothèse de l'absence de corrélations initiales, ce que l'on peut faire sans regret.

Maintenant la formule (10) ou (12) donne une expression instantanée des corrélations. L'évolution du système est entièrement définie par la situation présente de ses deux composantes.

On notera que le formalisme que nous avons obtenu n'est rien d'autre qu'un aspect élaboré de la méthode de perturbation appliquée à la méthode de variation des constantes.

Proposons-nous maintenant de calculer les corrélations qui existent entre deux systèmes légèrement couplés qui sont en équilibre thermodynamique. Nous ferons les évaluations sur la répartition canonique à la température T. Nous poserons :

$$s = \hbar/kT.$$

Pour le reste nous emploierons autant que possible les mêmes notations. C étant la constante de normalisation, l'opérateur densité du système s'écrit :

$$\mu = C \exp\,[-s(H_A + H_B + V)].$$

Les opérateurs μ_A et μ_B s'en déduisent par les formules régressives habituelles. Nous désignerons respectivement leurs éléments de matrice par :

$$\mu_{a,b} \quad \text{et} \quad \mu_{\alpha,\beta}.$$

A l'ordre zéro, μ, μ_A et μ_B sont diagonaux. Des calculs élémentaires de perturbation donnent le résultat suivant, valable au premier ordre :

$$\mu_{a\alpha,b\beta} = \mu_{a,b}\,\mu_{\alpha,\beta} + \frac{\mu_{bb}\,\mu_{\beta\beta} - \mu_{aa}\,\mu_{\alpha\alpha}}{H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha}\,V_{a\alpha,b\beta}$$
$$- \mu_{\alpha\alpha}\,\delta_{\alpha\beta}\,\frac{\mu_{bb} - \mu_{aa}}{H_b - H_a}\sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}\,V_{a\alpha,b\alpha}$$
$$- \mu_{aa}\,\delta_{ab}\,\frac{\mu_{\beta\beta} - \mu_{\alpha\alpha}}{H_\beta - H_\alpha}\sum_\alpha \mu_{aa}\,V_{a\alpha,a\beta}$$
$$- s\mu_{aa}\,\delta_{ab}\,\mu_{\alpha\alpha}\,\delta_{\alpha\beta}\sum_{a,\alpha}\mu_{aa}\,\mu_{\alpha\alpha}\,V_{a\alpha,a\alpha}. \quad (3)$$

Lorsqu'on applique formellement la formule (10) au cas de l'équilibre précédent, en tenant compte des expressions approchées de $\mu_{a,b}$ et de $\mu_{\alpha,\beta}$:

$$\mu_{a,b} \sim \delta_{ab}\exp\,(-sH_a),$$
$$\mu_{\alpha,\beta} \sim \delta_{\alpha\beta}\exp\,(-sH_\alpha),$$

les termes qui dérivent de

$$\delta(H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha)$$

disparaissent. Le symbole $\mathcal{P}$ devient inutile et les deux expressions prennent exactement le même aspect, à ceci près que l'expression purement thermodynamique (3) contient le terme supplémentaire :

$$- s\mu_{aa}\,\delta_{ab}\,\mu_{\alpha\alpha}\,\delta_{\alpha\beta}\sum_{a,\alpha}\mu_{aa}\,\mu_{\alpha\alpha}\,V_{a\alpha,a\alpha}. \qquad (4)$$

Il existe une autre différence plus profonde que dissimule l'uniformité des notations. Dans le cas

des régimes variables nous avons supposé que l'un des systèmes avait un spectre continu. Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, le système est fermé : il n'a que des états discrets.

Une première condition est nécessaire pour que le schéma de l'équilibre rentre dans le schéma du régime variable : c'est que l'une au moins des composantes du système $A + B$ soit extrêmement grande de manière qu'elle ait pratiquement un spectre continu. Une seconde condition s'écrit :

$$\sum_{a,\alpha} \mu_{aa} \mu_{\alpha\alpha} V_{a\alpha,a\alpha} = 0.$$

Ce qu'on obtiendra par exemple par une décomposition appropriée de l'hamiltonien suivant (2, 16).

Dans la suite nous admettrons que ces deux conditions sont remplies, il en résulte qu'alors les corrélations obéissent à la même relation à l'équilibre et hors d'équilibre.

4. **Équilibre en présence d'un thermostat.** — Nous nous proposons d'appliquer les résultats précédents au problème de la mise en équilibre thermodynamique de deux systèmes légèrement couplés.

Ils ont été mis en contact il y a très longtemps. A ce moment il n'existait aucune corrélation entre eux. L'opérateur L a évolué assez rapidement et a atteint sa valeur limite. Les corrélations ont donc atteint l'état d'organisation instantanée prédite par la formule (2,12). Mais les opérateurs densités μ_A et μ_B continuent à évoluer jusqu'à l'équilibre total. Du moins l'expérience nous enseigne que l'ensemble $A + B$ tend vers l'équilibre si l'un au moins des deux systèmes — disons B pour fixer les idées — est un système macroscopique. Ce que nous supposerons et ce qui satisfait à l'hypothèse qu'un des systèmes a un spectre quasi continu.

Une sérieuse limitation subsiste. Prenons un exemple : le système B est une bassine d'eau chaude, le système A est une bouteille de lait froid. Une ménagère met la bouteille de lait dans la bassine, de manière à réchauffer ce liquide. Conformément à notre description où aucun opérateur n'intervient à partir de l'instant initial, elle laisse tomber la bouteille de lait dans la bassine. Il est clair que cet exemple ne correspond pas très bien à l'idée que l'on se fait d'une interaction faible, mais ce point est secondaire pour notre argumentation. Suivons les événements : on suppose pour simplifier que la bouteille de lait est tombée d'aplomb dans l'eau ! L'eau d'abord mise en mouvement, revient assez vite au repos puis le lait s'échauffe peu à peu. Les mouvements de l'eau se ralentissent non pas parce que l'eau est couplée au système A, mais par ce que l'eau est douée de viscosité. Nous ne pouvons donc pas prétendre — en général — décrire la mise en équilibre de deux systèmes complexes par le seul jeu de leurs interactions. Il faut attribuer à l'un et à l'autre leur irréversibilité propre. Ceci nous conduit — en admettant bien entendu que nous sommes dans la bonne voie — à subdiviser A et B en parties de plus en plus petites et finalement à descendre jusqu'aux degrés de liberté élémentaires.

On échappe à cette difficulté si aucun des deux systèmes, pris isolément, n'a pas le moyen d'être irréversible : par exemple le système A est un électron non relativiste et le système B est le champ de rayonnement. Bien entendu le problème du passage à la limite subsisterait et nécessiterait de toute manière la considération des degrés de liberté élémentaires.

Nous pouvons heureusement tester en partie nos idées sans renoncer à la simplicité en traitant le problème suivant :

Le système A est un système de faible capacité énergétique. Il est relativement simple et n'a aucune raison de se thermaliser spontanément. Le système B est un thermostat. Il est, lui, toujours si proche de l'équilibre qu'on ne s'occupe pas de savoir s'il s'en écarte ou s'il en revient. Ces perturbations, dans la mesure où elles existent, se dispersent dans le thermostat et ne reviennent pas troubler l'évolution du système A. Ou encore le système A est assez délié pour se déplacer dans le thermostat plus vite que les perturbations qu'il provoque. Le premier cas est celui du moment d'un ion paramagnétique placé dans un milieu pourvu de spins nucléaires et dont la viscosité ne jouerait pas. Le second correspond à la thermalisation d'un neutron dans un modérateur — encore qu'ici il s'agisse d'interaction forte.

Étant donné que le sort des composantes non diagonales de μ_A nous intéresse, il ne convient pas de considérer le second cas, qui correspond à un problème classique. Nous supposerons que le système A a un spectre discret.

Au contraire le thermostat est traité comme un système infini : il a un spectre continu. Nous admettons que les corrélations, phénomène moléculaire, s'organisent suivant le schéma du pas à pas bien avant que le système A soit thermalisé : ce phénomène peut demander plusieurs secondes. C'est un phénomène macroscopique.

Nous utilisons une représentation où H_A et H_B sont diagonaux. L'opérateur densité μ_B est diagonal. On peut poser, T étant la température du thermostat :

$$\mu_{\alpha\alpha} = C\, e^{-sH\alpha}. \quad (1)$$

Par contre on ne suppose nullement que μ_A soit diagonal. Pour le reste nous simplifierons le problème au maximum.

Nous supposerons d'abord que l'interaction a une structure simple : elle est « séparable ». V est produit de deux facteurs, l'un qui ne concerne que A, l'autre qui ne concerne que B :

$$V = U_A\, U_B. \quad (2)$$

Il en résulte :

$$V_A = U_A T_B U_B \mu_B.$$

Nous pouvons choisir la décomposition de manière que la dernière trace soit nulle :

$$T_B U_B \mu_B = 0.$$

ce qui a pour conséquence :

$$V_A = 0,$$

et ce qui fait disparaître le terme gênant (3, 4). En même temps les termes en L_A disparaissent.

Les jeux permis sur l'ordre des facteurs permettent ensuite d'écrire les formules suivantes :

$$T_B[V, L_B] \mu_B = U_A T_{AB}(U_B L - LU_B) \mu_A \mu_B,$$
$$T_B VL \mu_A \mu_B = U_A(T_B U_B L \mu_B) \mu_A,$$
$$T_B \mu_A \mu_B LV = \mu_A(T_B LU_B \mu_B) U_A,$$
$$T_B V\mu_A \mu_B L = U_A \mu_A(T_B LU_B \mu_B),$$
$$T_B L\mu_A \mu_B V = (T_B U_B L\mu_B) \mu_A U_A.$$

Il est évidemment commode d'introduire l'opérateur :

$$J_A = T_B U_B L\mu_B, \tag{3}$$

qui opère sur A seul. Son adjoint est :

$$J_A^+ = T_B LU_B \mu_B. \tag{4}$$

L'équation d'évolution (2, 20) s'écrit maintenant :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu_A = \Big[H_A - \frac{1}{2} i(U_A J_A + J_A^+ U_A) + iU_A T_A(J_A - J_A^+) \mu_A, \mu_A\Big] - i\Big\{\frac{1}{2}(U_A J_A + J_A^+ U_A) \mu_A + \mu_A \frac{1}{2}(U_A J_A + J_A^+ U_A) - U_A \mu_A J_A^+ - J_A \mu_A U_A\Big\}. \tag{5}$$

Pour développer J_A il est commode de poser :

$$F_{ab} = \pi \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha\beta} U_{\beta\alpha} \delta(H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha) \mu_{\alpha\alpha}, \tag{6}$$

$$G_{ab} = \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha\beta} U_{\beta\alpha} \frac{\mathcal{P}}{H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha} \mu_{\alpha\alpha}. \tag{7}$$

F_{ab} et G_{ab} ne dépendent en fait que de la différence $H_b - H_a$. Comme

$$U_{\alpha\beta} U_{\beta\alpha} = |U_{\alpha\beta}|^2,$$

F et G sont réels. Dans la formule (6) permutons a et b, α et β. Il vient :

$$F_{ba} = \pi \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha\beta} U_{\beta\alpha} \delta(H_b + H_\beta - H_a - H_\alpha) \mu_{\beta\beta}.$$

Mais, en vertu des propriétés du facteur de Dirac et de la formule (1), on trouve ici :

$$\mu_{\beta\beta} = e^{s(H_b - H_a)} \mu_{\alpha\alpha},$$

et par conséquent :

$$F_{ba} = e^{s(H_b - H_a)} F_{ab}. \tag{8}$$

Nous retiendrons :

$$J_{ab} = U_{ab}(F_{ba} + iG_{ba}),$$
$$J_{ab}^+ = U_{ab}(F_{ab} + iG_{ab}).$$

Nous rendrons le problème tout à fait élémentaire en supposant que le système A n'a que deux états, a et b. Nous supposerons en outre que U_A est « antidiagonal » :

$$U_{aa} = U_{bb} = 0.$$

Nous pouvons nous arranger pour que U_{ab} soit réel et positif. Enfin nous poserons :

$$\omega = H_b - H_a,$$
$$F_{ab} = F(\omega),$$
$$G_{ab} = G(\omega),$$
$$K = U_{ab},$$
$$\mathcal{C} = T_A(J_A - J_A^+)\mu_A.$$

Il vient d'abord :

$$\mathcal{C} = (J_{ba} - J_{ab}^*) \mu_{ab} + (J_{ab} - J_{ba}^*) \mu_{ba}$$

et :

$$K^{-1}\frac{d}{dt}\mu_{aa} = -(J_{ba} + J_{ba}^*) \mu_{aa} + (J_{ab} + J_{ab}^*) \mu_{bb} + \mathcal{C}(\mu_{ba} - \mu_{ab})$$

$$K^{-1}\frac{d}{dt}\mu_{bb} = -(J_{ab} + J_{ab}^*) \mu_{bb} + (J_{ba} + J_{ba}^*) \mu_{aa} + \mathcal{C}(\mu_{ab} - \mu_{ba}),$$

$$K^{-1}\frac{d}{dt}\mu_{ab} = iK^{-1} \omega \mu_{ab} - (J_{ba} + J_{ab}^*) \mu_{ab} + (J_{ab} + J_{ba}^*) \mu_{ba} + \mathcal{C}(\mu_{bb} - \mu_{aa}),$$

$$K^{-1}\frac{d}{dt}\mu_{ba} = -iK^{-1} \omega \mu_{ba} - (J_{ab} + J_{ba}^*) \mu_{ba} + (J_{ba} + J_{ab}^*) \mu_{ab} + \mathcal{C}(\mu_{aa} - \mu_{bb}).$$

La trace de μ_A est une constante, qu'il faut d'ailleurs prendre égale à l'unité :

$$\mu_{aa} + \mu_{bb} = 1.$$

Nous adopterons de nouvelles variables indépendantes :

$$X = \mu_{ab} + \mu_{ba},$$
$$Y = i(\mu_{ab} - \mu_{ba}),$$
$$Z = \mu_{bb} - \mu_{aa}.$$

Les équations d'évolution s'écrivent maintenant :

$$K^{-2}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}t} = -2[F(\omega) + F(-\omega)]\,Z - 2[F(\omega) - F(-\omega)]$$
$$+ 2Y\left\{ [G(\omega) + G(-\omega)]\,X + [F(\omega) - F(-\omega)]\,Y \right\}, \tag{12}$$

$$K^{-2}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = K^{-2}\,\omega Y \tag{13}$$

$$K^{-2}\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} = -[K^{-2}\,\omega + 2G(\omega) - 2G(-\omega)]\,X$$
$$-2[F(\omega) + F(-\omega)]\,Y$$
$$-2Z\left\{ [G(\omega) + G(-\omega)]\,X + [F(\omega) - F(-\omega)]\,Y \right\}. \tag{14}$$

Il est clair que le système est au repos lorsque :

$$Z = Z_0 = \frac{F(-\omega) - F(\omega)}{F(\omega) + F(-\omega)}, \quad X = 0, \quad Y = 0.$$

Prenons comme variable indépendante $Z - Z_0$ au lieu de Z : les termes linéaires de l'équation (14) s'en trouvent sensiblement modifiés :

$$K^{-2}\frac{\mathrm{d}(Z - Z_0)}{\mathrm{d}t} = -2[F(\omega) + F(-\omega)]\,(Z - Z_0)$$
$$+ 2Y\left\{ [G(\omega) + G(-\omega)]\,X + [F(\omega) - F(-\omega)]\,Y \right\}, \tag{15}$$

$$K^{-2}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = K^{-2}\,\omega Y, \tag{16}$$

$$K^{-2}\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} = -\left[K^{-2}\,\omega + 4\,\frac{G(\omega)\,F(-\omega) - G(-\omega)\,F(\omega)}{F(\omega) + F(-\omega)}\right]X$$
$$-8\,\frac{F(\omega)\,F(-\omega)}{F(\omega) + F(-\omega)}\,Y$$
$$-2(Z - Z_0)\left\{ [G(\omega) + G(-\omega)]\,X + [F(\omega) - F(-\omega)]\,Y \right\}. \tag{17}$$

Lorsque le système est proche de la position de repos précitée, il est permis de négliger les termes qui contiennent les produits de $Z - Z_0$, X, Y. Alors la composante Z tend sans oscillations vers sa valeur de repos avec une constante de temps

$$1/T_1 = 2K^2[F(\omega) + F(-\omega)].$$

Les composantes X et Y ont un mouvement oscillant amorti. La fréquence des oscillations s'écarte, au second ordre, de sa valeur en l'absence d'interaction. La constante de temps qui intervient pour X et Y est différente de la précédente :

$$\frac{1}{T_2} = 8K^2\,\frac{F(\omega)\,F(-\omega)}{F(\omega) + F(-\omega)}.$$

Ces constantes de temps dépendent de ω, évidemment, et aussi de la température. Le rapport entre $F(\omega)$ et $F(-\omega)$ est donné par la formule (8). Il en résulte la formule suivante :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{4}\,\frac{(1 + e^{-s\omega})^2}{e^{-s\omega}}.$$

Lorsque $s\omega$ est petit — température élevée, faible différence d'énergie entre les niveaux a et b — les deux périodes sont égales. Au cas contraire T_2 est plus grand que T_1. Il n'y a pas lieu de tenir cette conclusion pour générale. L'expression du rapport T_2/T_1 subit l'influence déjà notée du terme non linéaire de l'équation (2, 14). La valeur limite de Z a aussi une expression simple :

$$Z_0 = -\frac{1 - e^{-s\omega}}{1 + e^{-s\omega}}.$$

L'état dit « de repos » du système n'est donc pas différent de l'état d'équilibre que prévoit la thermodynamique statistique lorsqu'on suppose l'interaction infinitésimale.

Ce que nous venons d'examiner, ce sont de petits écarts à l'équilibre. Lorsque l'écart est plus considérable, il n'est plus permis de négliger les termes quadratiques. On ne peut plus prétendre non plus intégrer exactement les équations d'évolution. Mais il est possible de prouver que le système tend vers le même état de repos. Posons :

$$\eta = \frac{4K^2}{\omega}\,\frac{G(\omega)\,F(-\omega) - G(-\omega)\,F(\omega)}{F(\omega) + F(-\omega)}.$$

Cette grandeur est petite devant l'unité, puisque nous supposons que la perturbation est faible. On obtient aisément la relation suivante :

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,[(Z - Z_0)^2 + (1 + \eta)\,X^2 + Y^2] = -\frac{(Z - Z_0)^2}{T_1} - \frac{Y^2}{T_2},$$

Cette relation montre que la quantité :

$$(Z - Z_0)^2 + (1 + \eta)\,X^2 + Y^2$$

décroît continuellement jusqu'à ce que l'on ait :

$$\begin{cases} Z = Z_0, \\ Y = 0. \end{cases}$$

Cette remarque ne nous apprend rien sur la limite de X. Mais, lorsque $Z - Z_0$ et Y sont très petits, nous sommes ramenés au problème de l'amortissement linéaire qui prouve que X tend aussi vers zéro.

Finalement l'état de repos a tous les caractères que l'on peut exiger de l'état d'équilibre thermodynamique.

Les termes quadratiques des équations d'évolution peuvent être traités comme des perturbations. En première approximation ils feront apparaître dans les composantes X et Y des oscillations à la fréquence fondamentale, mais plus rapidement amortis :

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2},$$

cependant que les populations des niveaux, représentées par Z ont une composante oscillante du double de la fréquence fondamentale, avec une constante de temps égale à $2/T_2$.

5. **Conclusion.** — Notre étude a montré comment l'hypothèse de l'absence de corrélations à un instant reculé associée à l'existence d'un spectre quasi-continu permet de traiter simplement les phénomènes de relaxation qui se produisent dans un système légèrement couplé à un thermostat. On trouvera peut-être qu'elle apporte, dans les domaines qui ont déjà été explorés et notamment dans celui de la résonance magnétique, une certaine précision dans l'écriture et dans l'art de formuler les moyennes. Elle introduit sans artifice l'état d'équilibre du système. Notons encore que notre étude fait apparaître un terme quadratique qui est indispensable pour des raisons de normalisation et dont les effets ne sont pas négligeables, même quand les phénomènes sont linéaires. D'autre part, il n'est à aucun moment question de diagonaliser l'opérateur densité du système étudié.

L'étude n'a pas fait appel à la théorie traditionnelle des transitions provoquées par une perturbation. On sait que cette théorie ne s'applique qu'à des intervalles de temps relativement courts : assez courts pour que le système ait à peine la possibilité de changer d'état. Cette limitation n'est pas due à la nature physique des phénomènes, mais au caractère un peu simpliste de cette théorie. Notre exposé, qui s'applique même si les populations subissent des variations considérables, incorpore somme toute le problème des transitions.

Si l'on essaie d'imaginer un développement des idées présentées ici en laissant de côté les applications variées que fait encore prévoir sans autre modification le problème du thermostat, il apparaît qu'il faut s'orienter vers une description plus fine des systèmes étudiés : le thermostat dont nous nous sommes servis est par trop impersonnel et inerte, il n'est pas visqueux. Il convient soit d'introduire cette viscosité de manière empirique, soit de mettre en jeu tous les degrés de liberté du système complexe étudié ou, aussi bien, toutes les particules — ou quasiparticules — dont il est constitué. Ce sera alors le moment d'aborder les problèmes d'entropie.

Mais un problème plus simple, déjà signalé au début du 4e paragraphe, sera l'interaction de la lumière avec des particules chargées.

Note ajoutée à la correction. — N. N. Bogoliubov, Problèmes de dynamique en physique statistique, Moscou, 1943, traduction du Commissariat à l'Énergie atomique, 1950, a adopté également l'hypothèse des corrélations nulles dans l'état initial.

Manuscrit reçu le 11 février 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Van Hove (L.), *Physica*, 1955, **21**, 517.
[2] Ayant (Y.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 411. Wangsness (R. K.) et Bloch (F.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 728. Abragam (A.), Les problèmes de la résonance magnétique, *à paraître*, et Redfield (A. G.), *IBM J. Research and Development*, 1957, **1**, 19.
[3] Prigogine (I.) et Resibois (P.), *Physica*, 1958, **24**, 795
[4] Yvon (J.), *Nuclear Physics*, 1958, **5**, 150 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2850. Transport processes in statistical mechanics, édité par I. Prigogine, 1958, 242.
[5] Tchen (C. M.), *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 394.

LA DÉTERMINATION DE LA DIRECTION D'ARRIVÉE ET DE LA POLARISATION DES ATMOSPHÉRIQUES SIFFLEURS

Première partie : Les dispositifs expérimentaux.

Par JEAN DELLOUE,

Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Résumé. — Les explications avancées pour rendre compte des atmosphériques appelés « siffleurs », se basent sur la théorie magnéto-ionique pour prévoir un mode de propagation particulier des ondes électromagnétiques de fréquence très basse le long des lignes de force du champ magnétique terrestre et à travers les milieux faiblement ionisés de la très haute atmosphère. La portion de l'énergie rayonnée vers le haut par un éclair et survivant aux traversées des couches ionosphériques est canalisée par les lignes de force et ramenée avec une atténuation assez faible à la surface du globe dans l'autre hémisphère. La dispersion importante liée à ce mode de propagation produit un effet de sifflement caractéristique (Storey, 1953).

On a cherché à confirmer cette théorie en déterminant expérimentalement les directions d'arrivée des siffleurs qui doivent faire un angle assez faible avec celle du champ magnétique terrestre, et leur polarisation qui est liée par une formule magnéto-ionique à cet angle.

La direction d'arrivée est déterminée par la mesure des retards entre les signaux engendrés par un siffleur dans deux paires d'aériens identiques placés aux extrémités de deux bases perpendiculaires. Des relais hertziens sur ondes centimétriques sont utilisés pour retransmettre les signaux captés. La polarisation « en projection » est donnée par deux cadres verticaux perpendiculaires et la polarisation dans le plan d'onde s'en déduit si l'on connaît la direction d'arrivée.

Diverses considérations ont conduit à utiliser un appareillage sélectif. Les mesures de retard sont alors ramenées à des mesures de déphasages. La fréquence 5 500 c/s a été choisie parce que les siffleurs y présentent à peu près toujours une amplitude importante tandis que le fond des atmosphériques lointains n'a qu'une amplitude faible.

Les signaux captés par les aériens sont amplifiés par des amplificateurs basse fréquence de gain 80 dB à faible bruit de fond, identiques et stables, puis après retransmission éventuelle par relais hertziens, par des amplificateurs sélectifs dont les caractéristiques de phase sont semblables et dont la largeur de bande est choisie pour obtenir la meilleure réponse aux variations de fréquence dans le temps le plus fréquemment observées.

Les tensions amplifiées provenant des deux cadres croisés sont appliquées à un oscillographe dit de polarisation. Les tensions engendrées aux deux extrémités de chaque base sont appliquées à un circuit qui affiche instantanément le déphasage sur un oscillographe sous la forme de l'inclinaison d'une droite ou d'une ellipse très aplatie. Une caméra à déroulement continu lent photographie simultanément l'oscillographe de polarisation et les deux oscillographes de déphasages auxquels une modulation de brillance particulière est appliquée.

Les essais sur le terrain ont conduit à modifier à plusieurs reprises l'ensemble de mesures. Des circuits correcteurs de phase ont été introduits et on a dû séparer les parties « directions d'arrivée » et « polarisation » de l'appareillage.

Les résultats obtenus et leur interprétation feront l'objet d'un second article.

Abstract. — The explanations which have been put forward to account for whistling atmospherics are based upon the magneto-ionic theory and suggest a peculiar mode of propagation of very low frequency electromagnetic waves along the lines of force of the earth's magnetic field through the feebly ionized regions of the outer atmosphere. That fraction of the energy radiated upwards by a lightning stroke which survives the crossing of the ionospheric layers, travels along the lines of force and returns to the earth surface in the opposite hemisphere. The high dispersion attached to that mode of propagation accounts for the whistling effect (Storey, 1953).

As a check to the foregoing theory, we tried to determine the directions of arrival of whistlers, which should make a rather small angle with the direction of the magnetic field, and their polarization which is related through a magneto-ionic formula to that angle.

The directions of arrival are determined by measuring the time lag between the signals induced by whistlers in two pairs of identical aerials located at the ends of two perpendicular bases. Microwave radio links are used to re-transmit the induced signals. The " projected " polarization is obtained from two vertical crossed loops, and the plane wave polarization can be deduced provided the direction of arrival is known.

Various considerations led to the choice of a selective apparatus. Time lag measurements are then ordinary phase lag measurements. A frequency of 5 500 cps has been selected because the amplitude of whistlers is for most of the time large in that part of the spectrum, while the level of long distance atmospherics is low.

The signals induced in the aerials are fed to high gain, wide band, low noise amplifiers with stable and identical characteristics, and after being re-transmitted over radio links, to selective amplifiers with identical phase characteristics and a convenient bandwidth to obtain the best response to a signal varying in tone according to the law most often observed. The voltages corresponding to the crossed loops are then applied to a " polarization " oscilloscope. The signal corresponding to the ends of each base are fed to a phase comparator which instantaneously displays the phase lag as the slope of a straight or slightly elliptic pattern on an oscilloscope. A continuous motion slow speed camera photographs simultaneously the polarization oscilloscope and the two phase oscilloscopes to which convenient blanking voltages are applied.

Fields tests of the equipment led to successive alterations of the set-up. Phase correcting networks were introduced and the " polarization " section of the equipment had to be separated from the " directions of arrival " section.

The results obtained and their interpretation will be discussed in another article.

Introduction. — Le travail présenté dans le pages qui suivent est consacré à l'étude de certaines propriétés d'un type de perturbation électromagnétique d'origine naturelle du domaine des très basses fréquences.

Afin de mieux situer le problème, il nous a paru nécessaire de résumer rapidement dans une première partie les traits caractéristiques des diverses perturbations électromagnétiques d'origine naturelle et plus particulièrement de celles affectant la bande des très basses fréquences, puis de préciser l'état actuel des connaissances sur le type de perturbation qui nous intéresse : « l'atmosphérique siffleur ». Nous sommes dès lors en mesure d'exposer l'objet de ce travail : vérifier si les siffleurs se propagent bien le long des lignes de forces du champ magnétique terrestre en déterminant leur direction d'arrivée et si la polarisation observée peut s'expliquer par un tel parcours à travers les couches supérieures de l'atmosphère.

La seconde partie est consacrée à l'exposé des méthodes de mesures utilisées et à la discussion de certains aspects du problème et de leur influence sur la conception de l'appareillage : nécessité de favoriser le plus possible les siffleurs vis-à-vis des autres parasites, problèmes posés par le caractère fugitif des siffleurs et leur occurrence imprévisible, etc...

La troisième et la quatrième partie décrivent les différents éléments de l'appareillage et les modifications successives de l'ensemble de mesures telles qu'elles se sont révélées nécessaires au cours des expériences.

L'interprétation, assez délicate, des diagrammes observés sur les oscillographes de mesure, tant pour la détermination des directions d'arrivée que pour la polarisation, est discutée ensuite. Une méthode simple de représentation des caractéristiques d'un siffleur est proposée.

Enfin, une dernière partie résume les résultats obtenus qui confirment le mode de propagation le long des lignes de force du champ magnétique terrestre et une tentative y est faite de remonter de la polarisation observée aux paramètres affectant la propagation.

1. Les parasites électromagnétiques d'origine naturelle.

1-1. — Les perturbations électromagnétiques basse fréquence. — Les décharges électriques orageuses sont les sources naturelles les plus importantes de perturbations dans tout le spectre des ondes hertziennes. Elles se manifestent sous la forme de claquements brefs (quelques dizaines de millisecondes) ou de crachements lorsque l'éclair origine a été complexe. Le niveau moyen de ces parasites, assez faible dans la gamme des ondes décimétriques et métriques, s'élève très rapidement lorsqu'on atteint les ondes décamétriques et de radiodiffusion, mais c'est vers les fréquences basses et très basses qu'on observe les niveaux les plus élevés, en particulier aux environs de 10 kc/s. Le phénomène est encore très bref et l'impression auditive est toujours celle d'un claquement mais le spectre présente en général dans cette

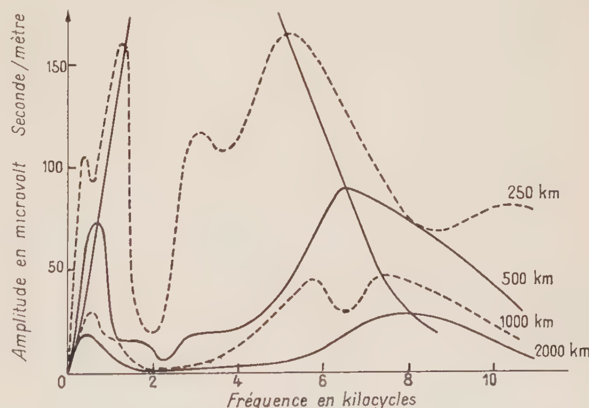


Fig. 1. — Spectre des atmosphériques en fonction de la distance.

gamme de fréquences un aspect remarquable dépendant de la distance du récepteur à l'éclair source (*fig.* 1) : pour des distances de 2 000 km ou plus on constate une absence de composantes dans la bande 2 000 à 6 000 c/s. Nous utiliserons d'ailleurs cette particularité ultérieurement.

Mais, en plus des atmosphériques classiques apparaissent dans la gamme des très basses fréquences des parasites d'un genre tout à fait différent, de plus longue durée et à tonalité musicale.

Le premier type appelé « tweek » est un atmosphérique musical relativement court dont la durée est de l'ordre de 20 millisecondes. Sa forme d'onde est caractérisée par une oscillation amortie qui suit une impulsion brève. La fréquence de l'oscillation décroît d'abord très rapidement puis reste sensiblement constante à la limite, aux environs de 1 000 à 2 000 c/s. Les tweeks sont produits par les arrivées successives des divers échos d'un atmosphérique formés par réflexions successives sur la terre et la basse ionosphère et s'observent principalement au lever et au coucher du soleil.

Le second type appelé « siffleur » consiste sous sa forme la plus courante en un sifflement dont la hauteur décroît depuis des fréquences inaudibles, rapidement tout d'abord, puis plus lentement pour les fréquences basses jusque vers 1 000 c/s. Le parasite balaye ainsi plusieurs octaves en l'espace d'une ou deux secondes. C'est à ce genre de parasite que se rapporte notre étude, aussi ferons-nous plus loin une étude approfondie de celles de ses caractéristiques qui sont actuellement bien connues.

Les autres types de parasites basse fréquence sont d'occurrence plus rare et liés à une forte activité magnétique : souffle continu affectant la bande 1 000 à 4 000 c/s pendant des heures, « chœur de l'aube » formé de sifflements de hauteurs croissantes sur un fond continu de bruits semblables à des gazouillis, ou siffleurs ascendants à évolution rapide.

1.-2. — Les parasites siffleurs. — Bien que leur existence soit connue depuis longtemps, leur étude systématique n'a été entreprise que récemment. Cependant, dès 1918 Barkhausen [1] entendit « voler les grenades » dans des appareils de télégraphie par le sol et conclut très vite que la cause de ces parasites était extérieure à l'appareillage. Par la suite, les mêmes phénomènes se manifestèrent dans les lignes téléphoniques à longue distance et dans tout aérien de dimensions assez grandes auquel on connectait un amplificateur basse fréquence. Eckersley [2] s'intéressa à cet aspect de la question et proposa le premier en 1925 une explication basée sur la dispersion d'une impulsion électromagnétique dans une atmosphère d'ions. Barkhausen [3] émit en 1930 une théorie qui, si elle convenait particulièrement au tweek, ne pouvait rendre compte des caractéristiques des siffleurs. C'est néanmoins lui qui, le premier, vit dans la décharge orageuse une origine possible des siffleurs. Vers 1933 Burton et Boardman [4], étudiant des câbles sous-marins, publièrent de nombreux résultats sur les tweeks ainsi que le premier oscillogramme et la première analyse spectrale d'un siffleur. En 1935, Eckersley [5], reprenant son ancienne idée relative à la dispersion d'une impulsion électromagnétique dans l'ionosphère, et supposant que la correction de Lorentz, due à la polarisation du milieu, n'est pas à faire, mit en lumière une possibilité de propagation dans le mode extraordinaire des ondes électromagnétiques de très basses fréquences à travers l'ionosphère et trouva pour la variation de la fréquence d'un siffleur dans le temps une loi en $1/t^2$. Cette loi était confirmée par l'analyse spectrale de Burton et Boardman.

Ce n'est qu'en 1953 que Storey [6] reprend la question du point de vue expérimental et théorique et complète la théorie d'Eckersley par une hypothèse très intéressante. Nous allons examiner ses résultats en détail.

1.-2. 1. — *Résultats expérimentaux.* — Storey montre qu'on peut classer les siffleurs forts en deux catégories suivant qu'ils sont ou non précédés d'un fort claquement atmosphérique. Au moyen d'un réseau de goniomètres cathodiques, il découvre que ces derniers sont dus à des éclairs et proviennent de zones orageuses distantes de moins de 2 000 km du récepteur.

Analysant au moyen d'un spectrographe basse fréquence les dispersions de nombreux siffleurs enregistrés sur bande magnétique, il vérifie la relation proposée par Eckersley :

$$t = Df^{-1/2}$$

D étant appelée dispersion du siffleur. De plus, sur un graphique représentant $f^{-1/2}$ en fonction de t, la droite représentative d'un siffleur coupe toujours l'axe des temps à l'instant où s'est produit le fort claquement cause présumée du siffleur. Enfin, la mesure des dispersions de nombreux siffleurs montre que ceux qui sont précédés d'un fort claquement ont toujours une dispersion approximativement double de celle des siffleurs ne jouissant pas de cette propriété.

Lorsque les siffleurs arrivent en groupe, ce n'est pas nécessairement le seul fait du hasard. Storey distingue les « trains de siffleurs » formés d'un siffleur et de plusieurs échos (jusqu'à une dizaine se succédant à intervalles réguliers avec des amplitudes de plus en plus faibles et des dispersions croissantes. Sur les diagrammes $f^{-1/2}(t)$ les droites représentatives concourent en un même point de l'axe des temps et, s'il y a eu un claquement atmosphérique avant le train, il s'est généralement produit à cet instant et les dispersions sont comme 1-2-3-4 tandis que dans le cas contraire elles sont comme 1-3-5-7. Les « siffleurs d'éclair multiple » se suivent irrégulièrement à de courts intervalles, sont d'amplitudes comparables et ont la même dispersion : leur origine est vraisemblablement dans un éclair multiple. Enfin les « paires » ressemblent à un train de deux siffleurs mais

leurs amplitudes sont du même ordre et leurs dispersions ne sont pas dans un rapport simple.

Une étude des variations systématiques des propriétés des siffleurs par des moyennes portant sur des périodes de l'ordre du mois montre, outre l'irrégularité de leur occurrence, qu'ils se produisent bien plus fréquemment de nuit que de jour et que les siffleurs longs se font entendre surtout l'été et les courts, l'hiver.

1.-2. 2. — *La théorie de Storey-Eckersley.* — La loi $t = D.f^{-1/2}$ résultant de la théorie de Eckersley se trouve vérifiée par l'expérience. Il y a donc tout lieu de penser que les siffleurs sont bien produits par la dispersion d'atmosphériques impulsifs le long d'un trajet ionisé. Mais il reste à déterminer ce trajet, et en particulier à expliquer comment les siffleurs longs, ayant leur source dans une décharge orageuse locale, reviennent dans la région où ils ont pris naissance avec le caractère que nous leur connaissons, et pourquoi ils sont d'autant plus forts que l'éclair-source s'est produit plus près. D'autre part, l'origine des siffleurs courts est à déterminer.

La théorie magnéto-ionique décrit la propagation d'une onde plane monochromatique dans une direction donnée, à travers un milieu ionisé et en présence d'un champ magnétique, au moyen de l'indice de réfraction μ correspondant à une vitesse de propagation u. Dans le cas des siffleurs, il s'agit en fait de trains d'ondes qui, lorsque le milieu est dispersif, voyagent avec une vitesse de groupe v qui est différente de u. Si le milieu est anisotrope, le train d'ondes se déplace dans une direction faisant un angle α non nul avec la normale à la surface d'onde et tel que (*fig.* 2) :

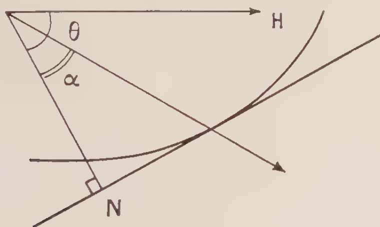


Fig. 2.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial u}{\partial \theta} = \frac{1}{2\mu^2} \frac{\partial}{\partial \theta} (\mu^2).$$

Dans cette formule θ est l'angle entre le champ magnétique et la normale et α est positif si la normale est située entre le champ magnétique et la direction de propagation. Dans un milieu à la fois anisotrope et dispersif, le train d'ondes voyage dans la direction de propagation avec la vitesse $V = v/\cos \alpha$.

La formule donnée pour μ^2 par la théorie de Appleton-Hartree peut se simplifier dans le cas où les collisions sont négligeables et où l'on admet l'approximation quasi-longitudinale de Booker. Cette dernière est valable aux fréquences basses pour des directions de propagation faisant des angles assez grands avec le champ magnétique et pour des densités électroniques très variables. Il vient alors, en omettant le terme de polarisation de Lorentz et compte tenu des valeurs des paramètres à attendre dans le cas qui nous intéresse :

$$\mu^2 = x/y_L \quad \text{avec} \quad x = p_0^2/p^2 = Ne^2/mf^2$$
$$\text{et } y_L = (p_H/p) \cos \theta = (He/mc) \cos \theta,$$

p_0 étant la pulsation critique du milieu et p_H la pulsation correspondant à la gyrofréquence.

L'indice correspondant à la vitesse de groupe est, dans les mêmes conditions :

$$\mu' = (1/2)\,(x/y_L)^{1/2} = (1/2)\,\mu$$

et l'angle α est défini par :

$$\operatorname{tg} \alpha = -(1/2) \operatorname{tg} \theta.$$

Le signe moins montre que la direction de propagation est toujours située entre le champ magnétique et la normale à l'onde plane.

Si, au moyen de ces formules, on construit la surface donnant la vitesse de propagation en fonction de la direction de propagation, on voit que, même pour des valeurs de x/y petites, les directions de propagation possibles sont limitées à un cône étroit axé sur le champ magnétique. Le train d'ondes est donc guidé par le champ magnétique dans le milieu ionisé (*fig.* 3).

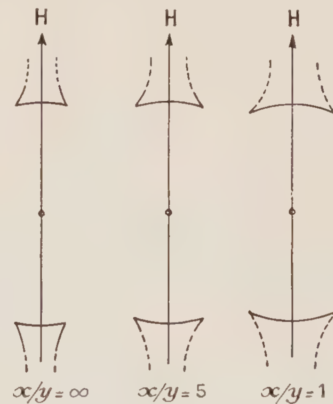


Fig. 3.

Les indices de réfraction pour des fréquences basses sont très grands dans l'ionosphère (de 10 à 300 pour le mode extraordinaire et parallèlement au champ magnétique, plus dès que l'on s'en écarte). Les ondes émises par un éclair et pénétrant dans l'ionosphère suivant une gamme d'angles d'incidence très étendue voient leurs directions de propagation rapprochées énergiquement du champ magnétique par l'effet de réfraction.

Puis, dans la haute atmosphère, l'effet magnéto-ionique continue à focaliser l'énergie dans la direction du champ magnétique. On peut par ailleurs montrer que le trajet suivi est pratiquement indépendant de la fréquence.

Storey se basant sur les remarques précédentes suppose que les siffleurs sont des ondes produites par des décharges orageuses qui ont traversé l'ionosphère dans le mode extraordinaire et suivi les lignes de force du champ terrestre. A l'arrivée dans l'autre hémisphère, il reste encore une quantité d'énergie appréciable grâce à la focalisation. La dispersion produit l'effet de sifflement caractéristique.

Un siffleur court capté dans l'hémisphère Nord a pour origine un éclair de l'hémisphère Sud dont l'atmosphérique ordinaire, propagé entre la terre et l'ionosphère, est trop atténué par la longueur du trajet pour être détectable. Un siffleur long capté dans l'hémisphère Nord a pour origine un éclair proche de l'hémisphère Nord (qui produit un atmosphérique audible) les ondes ayant parcouru l'aller-retour le long de la ligne de force avec réflexion sur le sol dans l'hémisphère Sud. La focalisation joue pour rendre le siffleur long audible dans un rayon relativement faible autour de l'éclair source (*fig.* 4). Les trains de siffleurs s'expliquent

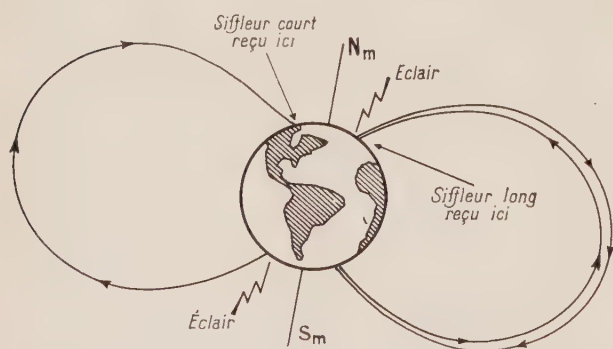


Fig. 4. — Trajectoires d'un siffleur long et d'un siffleur court.

par des aller-retour successifs. La dispersion étant proportionnelle au trajet parcouru, les trains consécutifs à un claquement atmosphérique ont des dispersions $2D$, $4D$, $6D$, etc..., ceux non précédés par un claquement ont des dispersions D, $3D$, $5D$, etc... L'occurrence de siffleurs plus nombreux la nuit que le jour est lié à l'absorption dans la basse ionosphère et l'asymétrie journalière à l'activité orageuse toujours plus forte dans l'après-midi. Enfin, l'abondance de siffleurs longs l'été est liée à la variation saisonnière des orages et celle des siffleurs courts l'hiver à l'alternance des saisons entre les deux hémisphères.

1. 2. 3. — *Les conséquences de la théorie de Storey et l'objet de ce travail.* — Une première conséquence importante de cette théorie est de montrer qu'il ne faut pas inclure le terme de Lorentz dans la formule de la polarisation. La validité de ce terme est contestée depuis longtemps et aucune des expériences imaginées pour trancher la question ne s'est révélée concluante.

Une seconde conséquence est l'existence d'un grand nombre d'électrons (400 à 1 000 par cm^3) à des distances de l'ordre du rayon terrestre de la surface du globe. De telles densités sont nécessaires pour expliquer la propagation des siffleurs et les fortes dispersions observées. Ce phénomène semble d'ailleurs avoir été confirmé par des mesures sur la lumière zodiacale. Cette ionisation serait due à un apport de matières ionisées en provenance du soleil et expliquerait certaines occurrences simultanées de siffleurs et d'orages magnétiques ou d'aurores.

On imagine aisément l'intérêt présenté par les siffleurs pour l'investigation de la très haute atmosphère jusqu'à plusieurs rayons terrestres. La structure du champ magnétique terrestre, la grandeur et la variation de l'ionisation à ces hauteurs se reflètent dans la dispersion, la forme d'onde et la polarisation des siffleurs. Nous nous sommes donc proposés tout d'abord de vérifier la théorie de Storey-Eckersley en déterminant l'angle d'arrivée des siffleurs par rapport au champ magnétique terrestre et d'entamer l'étude entrevue de la très haute atmosphère terrestre en enregistrant simultanément la polarisation de ces siffleurs afin de tenter de la relier à l'angle d'arrivée. On sait en effet que la théorie magnéto-ionique permet d'évaluer en même temps que l'indice de réfraction μ, la quantité $R = - h_z/h_y$ caractérisant le champ électromagnétique de l'onde plane.

2. Les dispositifs expérimentaux.

2.-1. — Les méthodes de mesure. — La détermination des directions d'arrivée est obtenue par deux mesures de déphasages. Les siffleurs induisent des signaux dans trois aériens disposés aux trois sommets d'un triangle rectangle. La station où s'effectue les mesures est située au sommet de ce triangle et nous l'appellerons *station centrale*, les deux autres étant les *stations auxiliaires*. Nous appellerons *base* l'ensemble constitué par la station centrale et une station auxiliaire. Nous mesurons les déphasages entre le signal de référence capté à la station centrale et les signaux des stations auxiliaires. Des formules simples relient ces déphasages aux angles (azimuth, élévation) définissant la direction d'arrivée du siffleur. Les fréquences en jeu étant très basses, on doit, pour mesurer un déphasage notable, utiliser des bases relativement longues

(quelques dizaines de kilomètres). Le problème majeur est alors de retransmettre les signaux captés par les stations auxiliaires à la station centrale sans altérer leurs caractéristiques. Ceci est effectué au moyen de deux ensembles de relais hertziens fonctionnant sur ondes centimétriques.

D'autre part, les aériens de mesures doivent être placés dans des endroits suffisamment dégagés, et éloignés d'accidents du sol trop importants afin de capter une onde aussi peu déformée que possible. Ces conditions, jointes à celles imposées par l'établissement des liaisons hertziennes rendent très difficile la découverte d'emplacements convenables à des distances relativement grandes.

La mesure de la polarisation se fait à la station centrale au moyen de deux cadres perpendiculaires verticaux. On obtient ainsi en fait la polarisation « en projection », comme nous l'appellerons, mais la connaissance de la direction d'arrivée permet, en principe au moins, de passer de la polarisation en projection à la polarisation dans le plan d'onde.

2.-2. — Le caractère sélectif des mesures. — La bande de fréquences où se manifestent les siffleurs est assez grande, de 1 500 c/s à 15 000 c/s et même plus. Il ne semble donc pas *a priori* s'imposer d'opérer à fréquence fixe. Mais, deux caractères des siffleurs nous ont amenés à les observer dans une bande relativement étroite de fréquences. Tout d'abord la caractéristique sifflante du siffleur indique que des portions différentes du spectre basse fréquence sont affectées successivement par le siffleur, tandis que les atmosphériques classiques se manifestent simultanément dans toute la bande de fréquences. En opérant en bande large nous capterions donc à un instant déterminé toute l'énergie rayonnée par les atmosphériques à cet instant, mais une portion seulement de l'énergie totale du siffleur. Or, ces atmosphériques perturbent les mesures de phases et de polarisation : nous aurions donc un rapport signal/bruit (naturel) peu satisfaisant. Cet effet est d'autant plus gênant que les siffleurs sont, la plupart du temps, beaucoup plus faibles que les atmosphériques présents (principalement ceux d'origine proche) : c'est leur variation de tonalité qui permet à l'oreille de les distinguer encore nettement lorsque les appareils de mesure ne donnent que des indications infimes. D'autre part, le désir que l'on a d'éviter toute déformation du front d'onde interdit d'utiliser le relief avoisinant comme protection par effet d'écran.

C'est donc l'idée de protection à l'égard des atmosphériques qui nous a conduits dès le début à opérer dans une bande de fréquences relativement étroite. Or, il est possible de choisir cette bande de façon à minimiser encore l'action des atmosphériques et à renforcer celle des siffleurs. En effet, la propagation dans le guide d'ondes un peu particulier constitué par la surface de la terre — pratiquement parfaitement réfléchissante — et les couches inférieures de la basse ionosphère — où l'on a plutôt réfraction progressive que réflexion métallique — provoque dans le spectre des atmosphériques ordinaires un affaiblissement d'autant plus marqué des fréquences entre 2 000 et 6 000 c/s que la distance de propagation est plus grande. D'autre part, l'observation courante montre que la plus grande partie de l'énergie des siffleurs est localisée dans la partie basse du spectre basse fréquence, de 1 500 à 6 000 c/s. C'est donc cette région qui est la meilleure. Nous opérons à 5 500 c/s pour des raisons techniques : les relais hertziens employés ayant une bande passante utile allant de 4 000 à 28 000 c/s, nous avons évité de nous placer trop près de la limite inférieure 4 000 c/s pour éviter les rotations de phase assez importantes dues aux filtres passe-haut utilisés.

L'exploitation de l'appareillage nous a apporté une justification supplémentaire de ce point de vue : le spectre des siffleurs n'est pas constitué par une fréquence pure décroissant dans le temps mais par une bande de fréquences plus ou moins complexe dont la fréquence centrale dérive dans le temps. En bande large, les motifs observés sur les oscillographes de mesure seraient inexploitables parce que résultant de la superposition de plusieurs motifs élémentaires en général très différents dûs aux diverses composantes spectrales présentes à un instant donné.

2.-3. — Le choix de la largeur de bande. — Vis-à-vis des circuits sélectifs utilisés, le siffleur se comporte comme un signal de tonalité variant des aiguës aux graves pour lequel on peut définir une fréquence instantanée : c'est la fréquence de la composante de Fourier dont la phase est stationnaire par rapport à la fréquence à l'instant considéré. Dans ces conditions, on peut montrer que la réponse d'un circuit sélectif à une telle tonalité est la meilleure et le rapport signal/bruit est optimum lorsque la largeur de bande B est prise sensiblement égale à la racine carrée de la variation de la fréquence dans le temps. L'emploi d'une largeur de bande plus faible donnerait à la sortie du circuit sélectif un tension dont l'amplitude de crête serait nettement inférieure à celle qu'on obtiendrait pour une fréquence fixe égale à la fréquence propre du circuit sélectif. De plus, dans ce cas, l'enveloppe de la tension de sortie présente des oscillations parasites dont l'amplitude est d'autant plus forte par rapport à la réponse initiale que la largeur de bande est plus faible. Il est préférable d'éviter ces phénomènes.

A la latitude à laquelle nous avons fait nos observations, la dispersion moyenne des siffleurs courts était de l'ordre de 50 $s^{-1/2}$, celle des siffleurs

longs de 100 $s^{-1/2}$. Or, si la dispersion est représentée par la loi

$$t = D.f^{-1/2}, \text{ on a } \frac{df}{dt} = -\frac{2}{D} f^{3/2} \quad \text{et par suite}$$

$$\left[\frac{df}{dt}\right]^{\text{court}}_{5.500 \text{ c/s}} = 16\ 000 \text{ c/s/s} \quad \text{et } B \text{ opt.} = 125 \text{ cycles.}$$

$$\left[\frac{df}{dt}\right]^{\text{long}}_{5.500 \text{ c/s}} = 8\ 000 \text{ c/s/s} \quad \text{et } B \text{ opt.} = 90 \text{ cycles.}$$

En fait, la largeur de bande utilisée est, pour des raisons techniques, beaucoup plus grande, de l'ordre de 500 cycles. Il est difficile autrement d'obtenir des réponses en amplitude et phase suffisamment semblables pour tous les amplificateurs sélectifs utilisés dans l'appareillage.

2.-4. — Réalisation de la sélection de fréquence. — Il faut, en particulier dans les mesures de déphasages, que les caractéristiques de phase et d'amplitude des divers canaux de l'appareillage soient identiques. Cette condition est plus délicate à remplir dans une station mobile et la division de deux des canaux en deux tronçons par les relais hertziens rendrait difficile le contrôle global de la sélectivité de l'appareillage. Nous avons donc préféré travailler en bande large à l'entrée de chaque canal, les parties sélectives de l'équipement étant toutes groupées à la station centrale où il est facile et rapide de vérifier leur bon fonctionnement en cours de mesures. Un avantage de cette méthode est de pouvoir éventuellement changer de fréquence d'étude sans avoir à modifier l'équipement des stations mobiles.

Enfin, l'emploi d'une bande large permet l'écoute et l'identification des siffleurs sans équipement annexe au poste central et aux postes mobiles ainsi qu'une vérification rapide à la sortie des relais hertziens de la bonne marche des canaux auxiliaires.

2.-5. — Le mode de présentation des résultats. — Comme nous l'expliquerons plus bas, les informations fournies par l'appareillage sont disponibles pendant un temps relativement court, de l'ordre au maximum de 1/5 seconde, résultant de la largeur de bande de l'appareillage, et de la « largeur naturelle » des siffleurs. Nous avons donc eu recours à des oscillographes cathodiques pour afficher ces informations et à un enregistrement photographique pour en permettre l'étude *a posteriori*.

La présentation de la polarisation en projection s'obtient simplement sur un tube cathodique dit « de polarisation » en formant une figure de Lissajous avec les signaux provenant des deux cadres croisés de la station centrale.

Mais, pour la présentation de chacun des déphasages relatifs aux deux bases, nous avons choisi de traduire directement le déphasage par un angle. Un circuit décrit plus loin fait apparaître sur l'écran du cathodique « de déphasage » un segment ou une ellipse assez fortement aplatie. L'angle de ce segment, ou du grand axe de cette ellipse, avec la direction de déflection correspondant à l'une des paires de plaques du tube fournit la mesure du demi-déphasage entre les tensions induites aux deux extrémités de la base correspondante. Cette méthode est infiniment plus commode et plus précise que celle qui consisterait à mesurer le déphasage à partir d'une ellipse de Lissajous ordinaire.

2.-6. — Le problème de l'enregistrement des caractéristiques des siffleurs. — L'occurrence des siffleurs est totalement imprévisible. D'autre part, la réalisation d'un appareil différenciant les siffleurs des autres types d'atmosphériques en un temps suffisamment court pour que ce renseignement soit utilisable et permette de photographier les caractéristiques de ces siffleurs est très délicate et le fonctionnement peu sûr. Il est donc nécessaire de filmer en permanence les oscillographes : on utilise une caméra 16 mm modifiée pour permettre un déroulement continu du film à la vitesse de 2 cm/s.

D'autre part, il faut utiliser une modulation discontinue de la brillance des cathodiques afin de distinguer les motifs successifs traduisant l'évolution du siffleur. Les impulsions de déblocage du wehnelt doivent cependant être assez longues (1/100 sec.) afin que le spot puisse décrire une tranche de siffleur d'une cinquantaine de cycles sur laquelle des atmosphériques d'amplitude équivalente ne produiront que des perturbations partielles ne détruisant pas la cohérence de l'ensemble du motif. La fréquence de récurrence de ces impulsions a été choisie de l'ordre de 30 par seconde pour donner une séparation suffisante entre deux tranches consécutives. Enfin on a trouvé commode de ne pas éteindre complètement le spot entre deux impulsions de brillance : on peut ainsi observer l'enveloppe des siffleurs ce qui facilite leur localisation sur le film.

3. Les différents éléments de l'ensemble de mesures.

3.-1. — Relais hertziens. — La partie de l'appareillage qui nous était imposée était les relais hertziens : ce sont des équipements M X 641 C P fabriqués par la C. S. F., et conçus principalement pour l'établissement de tronçons hertziens dans des quartes téléphoniques à courants porteurs. Ils fonctionnent sur ondes centimétriques, entre 1 700 et 2 000 mégacycles, avec une puissance à l'émission de 300 milliwatts. La porteuse est modulée par des impulsions « en densité » dont la fréquence de récurrence moyenne est

115 kc/s. Une voie de service utilise la partie 200-3 000 c/s du spectre basse fréquence transmis. Le reste de la bande, de 4 000 c/s à 28 000 c/s est réservé aux « courants porteurs ». Le rapport signal/bruit est meilleur que 55 db, et des amplificateurs basse fréquence permettent d'utiliser à l'émission des niveaux allant de 2,5 à 0,025 volts.

Ce matériel avait plusieurs caractéristiques intéressantes pour nos mesures. Il est peu encombrant, facile à déplacer et à installer. C'est une considération très importante pour les stations mobiles qui n'existent pas en permanence, mais doivent être rétablies à chaque séance de mesures. De plus, sa consommation faible le rend particulièrement bien adapté à une alimentation par accumulateurs et commutatrice. La fréquence utilisée et le caractère directif de l'émission évitent toute induction parasite dans les cadres de mesures. Ce phénomène qui s'est manifesté, par exemple, avec des équipements émetteur-récepteurs sur ondes métriques conduit à une saturation dès la première lampe de l'amplificateur basse fréquence avec démodulation et amplification énergique de cette modulation par le reste de l'appareillage. La portée maximum de ces émetteurs est d'environ 60 km en vue directe, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur d'une longueur d'onde pour les fréquences étudiées. Ils sont donc largement suffisants à ce point de vue. Enfin, la voie de service permet la liaison entre les stations mobiles et la station centrale, et l'exécution des opérations de contrôle de l'appareillage en cours de fonctionnement. La bande « courants porteurs » permet la retransmission en « bande large » au-dessus de 4 000 c/s des signaux basse fréquence captés, les parties sélectives de l'appareillage se trouvant toutes à la station centrale.

3.-2. — Aériens. — L'étude de la polarisation en projection nécessite l'emploi de deux cadres croisés. Dans la réalisation initiale chacun de ces aériens fournissait en plus la tension de référence pour la mesure du déphasage de la tension induite dans l'aérien de la station mobile correspondante. Les aériens des stations mobiles étaient donc par nécessité des cadres.

Dans un but de standardisation du matériel, on a donné les mêmes dimensions et les mêmes caractéristiques à tous ces cadres. Les dimensions externes sont faibles afin de permettre le transport de tout le matériel d'une station mobile dans une voiture de tourisme. Les cadres sont carrés, de 1 mètre de côté, 10 centimètres de large, et comportent deux couches de 20 spires chacune de fil 15/10 isolé sous plastique. Les deux couches sont connectées en série, le point milieu étant relié à la masse du cable coaxial bifilaire assurant la liaison avec l'amplificateur : ce montage symétrique permet d'éviter au maximum les effets d'antenne. Sur le terrain, les cadres sont maintenus verticaux par des haubans sur des supports démontables qui les surélèvent d'environ 1 mètre au-dessus du sol.

La hauteur effective de ces cadres à la fréquence 5 500 c/s est d'environ 0, 5 cm.

3.-3. — Amplificateurs « bande large ». — Les aériens sont reliés à des amplificateurs basse fréquence qui doivent avoir un gain important, de l'ordre de 80 db, une réponse uniforme dans la bande de fréquences étudiée mais aussi une atténuation importante aux fréquences où des émetteurs ondes longues sont susceptibles de se mani fester, et enfin être stable vis-à-vis des variation

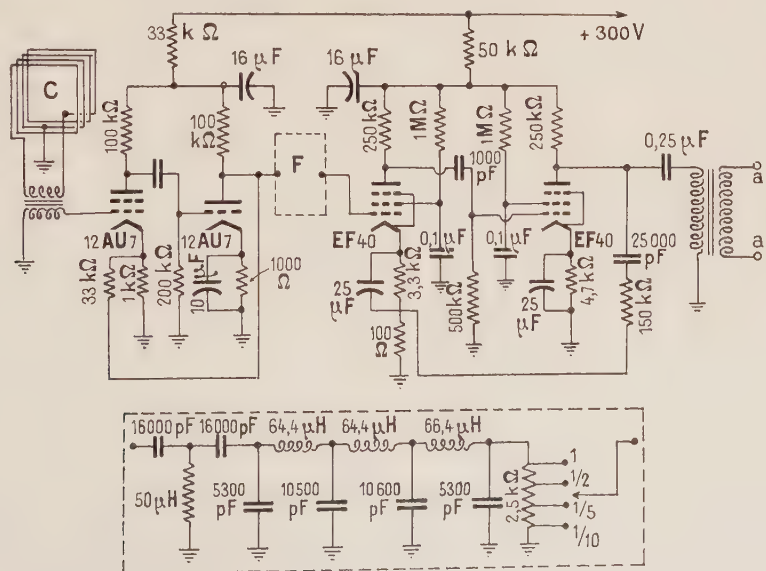


Fig. 5. — Amplificateur « bande large ».
C : cadre ; F : filtre ; a, a' : sortie vers la partie émission d'un relais hertzien ou vers un amplificateur sélectif.

éventuelles des tensions d'alimentation (surtout pour les stations mobiles).

L'amplificateur utilisé (*fig.* 5) comporte quatre lampes groupées en deux paires séparées par un filtre. Les deux premières lampes sont des triodes 12 A X 7, afin de minimiser le bruit de fond. La grille de la première triode est attaquée par le secondaire d'un transformateur d'excellente qualité et de grand rapport de transformation (120), dont le primaire, à basse impédance, est relié à l'aérien correspondant. Une contre-réaction assez énergique stabilise l'ensemble des deux triodes.

Le filtre laisse passer la bande de fréquences 2 500-11 000 c/s. La coupure supérieure évite les interférences des postes ondes longues relativement proches et de fréquences voisines : G. B. R. (Rugby) sur 16 000 c/s et F. U. B. (Houilles) sur 17 800 c/s. On a préféré supprimer les fréquences inférieures à 2 500 c/s en raison des nombreuses interférences industrielles rencontrées dans cette gamme.

Les deux dernières lampes sont des pentodes E F 40 montées avec contre-réaction et attaquées par un diviseur de tension donnant les atténuations 1/1 1/2, 1/5, 1/10. La sortie s'effectue à travers un transformateur d'adaptation d'impédances.

Le gain maximum en tension de l'amplificateur est de 120 000. Le bruit de fond ramené à l'entrée est inférieur à 0,2 microvolts. La saturation dans la position 1/1 est obtenue pour 5 microvolts à l'entrée. Tous les amplificateurs de ce type ont été réalisés aussi semblables que possible, tant vis-à-vis du gain aux diverses fréquences que de la courbe de rotation de phase en fonction de la fréquence. Cette identité est préservée même pour les variations des tensions d'alimentation à attendre dans les stations mobiles.

3.-4. — Amplificateurs sélectifs. — Un déphaseur résistance-capacité d'impédance moyenne est attaqué par l'entrée basse impédance à travers un inverseur introduisant à volonté un déphasage de 180° (*fig.* 6). La sortie du déphaseur se fait à haute impédance, une partie de la charge étant constituée par un potentiomètre de réglage de gain. Ces conditions d'impédance donnent au déphaseur une réponse sensiblement constante en amplitude.

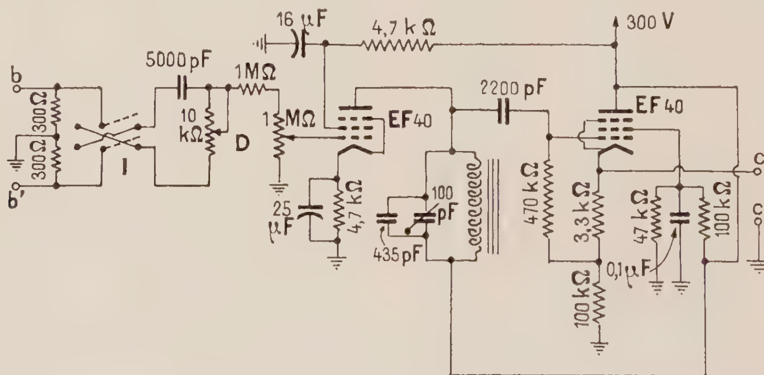


Fig. 6. — Amplificateur sélectif.
D : déphaseur ; I : inverseur ; b, b' : entrée reliée à la partie réception d'un relais hertzien ou à la sortie d'un amplificateur bande large ; c, c' : sortie vers un calculateur de phase ou vers l'oscillographe de polarisation.

L'étage sélectif est constitué par une pentode E F 40 chargée dans la plaque par un circuit accordé et dont la polarisation est ajustable afin de régler au mieux le point de fonctionnement de la lampe. Les variations minimes des caractéristiques d'un tube à l'autre sont en effet suffisantes pour introduire des anomalies dans la réponse en phase et en amplitude. Il est même nécessaire de sélectionner ces tubes. L'étage de sortie est formé d'une E F 40 montée en cathode follower à très haute impédance d'entrée afin d'éviter de charger le circuit sélectif.

Le gain maximum en tension de l'ensemble est de 100. La plage de variation de la fréquence d'accord est de 1 000 cycles autour de 5 000 c/s. La rotation de phase maximum utilisable donnée par le déphaseur est de 100°. Le réglage de l'ensemble des amplificateurs sélectifs pour l'obtention de courbes de réponse identiques est de loin le plus délicat de l'appareillage. Heureusement, il est relativement stable.

3.-5. — Calculateurs de phase. — Étant données les deux tensions

$$V_1 = a_1 \cos \omega t \qquad V_2 = a_2 \cos (\omega t + \varphi)$$

on forme les tensions somme et différence et on avance (ou diminue) de $\pi/2$ la phase de la tension somme par exemple. On effectue ensuite un Lissajous entre la tension ainsi obtenue et la tension différence. Un calcul simple montre qu'on observe

alors sur l'oscillographe une ellipse dont le grand axe fait un angle $\varphi/2$ avec une paire de plaques, et dont le rapport des axes est lié homographiquement au rapport des amplitudes des deux tensions initiales :

$$\frac{B}{A} = \left| \frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1} \right|$$

Si les deux tensions initiales ont même amplitude ($a_1 = a_2$) on observe une droite faisant avec cette paire de plaques un angle $\varphi/2$. Si les deux tensions sont presque de même amplitude, l'ellipticité observée est un moyen très sensible de vérifier l'égalité des tensions. Enfin, si l'une des tensions est nulle, l'ellipse observée devient un cercle :

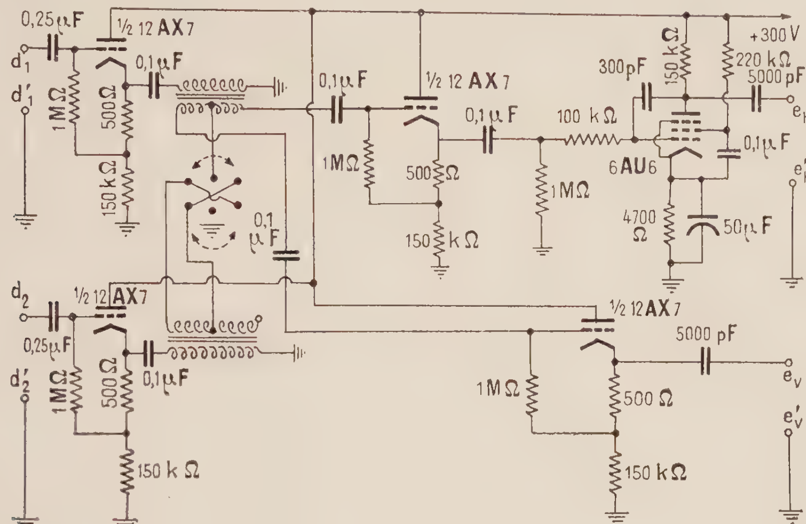


FIG. 7. — Calculateur de phase. d_1 d'_1, d_2 d'_2 : entrées reliées aux amplificateurs sélectifs ; e_h e'_h, e_v e'_v : sorties vers les amplificateurs horizontal et vertical de l'oscillographe de phase.

l'aspect de l'oscillographe fournit donc un moyen instantané de contrôle des réglages.

Les tensions somme et différence sont obtenues au moyen d'un montage où les transformateurs sur pots Ferroxcube ont été réalisés avec un très grand soin pour avoir des rapports de transformation égaux (*fig.* 7). Ces transformateurs sont attaqués par deux cathodes follower à 12 A X 7. Les tensions somme et différence sont appliquées, après passage à travers deux autres cathodes follower, l'une à une paire de plaques de l'oscillographe de déphasage, l'autre à une 6 A U 6 montée en intégrateur Miller. La tension prélevée dans la plaque est en quadrature avec celle injectée dans la grille, L'intégrateur est réglé à 5 500 c/s mais son fonctionnement est correct dans une bande de 500 cycles. Les erreurs introduites par ce calculateur dans les mesures de phase sont inférieures aux erreurs de lecture sur l'oscillographe.

3.-6. — LES OSCILLOGRAPHES DE PHASE ET DE POLARISATION. — Les tubes cathodiques utilisés sont du modèle 5 S P II A à deux canons et à fluorescence bleue. L'un des tubes est utilisé pour les deux mesures de phase, l'autre, dont un seul canon sert, pour la polarisation. Un petit tube néon placé entre les deux cathodiques permet de localiser les siffleurs sur le film : l'opérateur l'allume quelques instants lorsqu'il perçoit l'un de ces parasites.

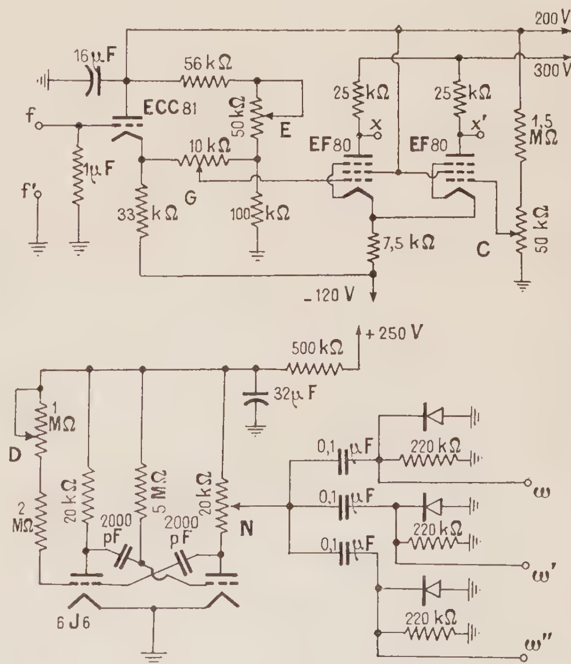


FIG. 8. — Amplificateur d'oscillographe et circuit de modulation de brillance.
ff' : entrée reliée à un amplificateur sélectif ou à un calculateur de phase ; xx' : sortie vers les plaques de l'oscillographe ; C : cadrage ; G : gain ; E : équilibrage ; ww'w" vers les wehnelts des oscillographes ; D : durée, N : niveau.

Les sensibilités des deux paires de plaques de ces tubes cathodiques étant voisines, on utilise le même modèle d'amplificateur sur les deux voies (*fig.* 8) : l'attaque des plaques se fait par deux tubes E F 80 montés en amplificateur continu différentiel. Un étage préamplificateur continu à E C C 81 comporte les organes de réglage de gain et d'équilibrage. La bande passante s'étend du continu à 150 kc/s et la rotation de phase avec la fréquence est négligeable jusqu'à 70 kc/s. La sensibilité est de l'ordre de 1 volt crête à crête pour la déflection totale.

Enfin un dispositif de modulation de brillance permet de moduler les whenelts des trois canons avec des ondes carrées de durée et de période réglables fournies par un multivibrateur à 6 J 6.

4. Les versions successives de l'ensemble de mesures et leur mise en œuvre.

4.-1. — La première version. — Dans le but de réduire au maximum le nombre d'éléments nécessaires, on a d'abord adopté un montage où les aériens de polarisation en projection servaient également, en association avec les cadres respectifs des stations mobiles, aux mesures de déphasages. La disposition spatiale des cadres vus à la verticale était donc celle représentée ci-contre (*fig. 9a*). Le diagramme de l'appareillage était alors assez simple : quatre amplificateurs large bande seulement étaient utilisés. Les portions des quatre canaux comprises entre les aériens et les sorties des amplificateurs sélectifs étaient identiques, à part l'introduction dans deux d'entre eux des deux relais hertziens dont le gain global en tension était choisi égal à l'unité (*fig.* 9).

Un défaut très gênant qui s'est révélé à l'usage provenait de la rotation de phase introduite par les relais hertziens. La complexité des circuits de ces derniers provoque une variation de déphasage de 100° par 1 000 cycles au voisinage de 5 500 c/s. Étant donnée la largeur de bande (500 c/s) utilisée, on observe une rotation du diagramme de déphasage très importante lorsqu'on applique un signal d'amplitude constante et de fréquence variable à l'entrée des deux canaux correspondants.

D'autre part, le rapport signal sur bruit de l'appareil s'est révélé insuffisant, la majorité des siffleurs observés à l'époque se distinguant à peine du bruit de fond.

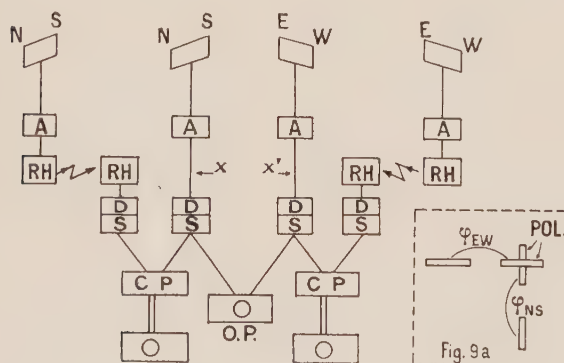


Fig. 9. — Version I.

Légende des diagrammes de l'appareillage.
Fig. 9, 11, 12.

A : amplificateur bande large.
RH : relais hertzien.
C : correcteur de phase.
D : déphaseur.
S : amplificateur sélectif.
CP : calculateur de phase.
OD : oscillographe de déphasage.
OP : oscillographe de polarisation.
YYY : contacteurs de calibration.
$m_1\, m_2$: commutateurs de mode.
$g_1\, g_2\, g_3$: réglages de gain des oscillographes.
pp', qq' : réglages d'amplitude.

4.-2 — Deuxième version. — La sensibilité de l'équipement a été facilement augmentée en utilisant des transformateurs de couplage aériens-cadres de rapport de transformation beaucoup plus élevé. On ne pouvait envisager d'augmenter les dimensions des cadres en raison des servitudes d'espace aux stations mobiles.

Pour compenser la rotation de phase introduite par les relais hertziens, on a inséré aux points xx du précédent diagramme (*fig.* 9), deux correcteurs dont la caractéristique de phase était aussi proche que possible de celle des relais hertziens. Les contingences techniques et le désir d'éviter une transformation complète de la réalisation matérielle de l'équipement ont conduit à utiliser des correcteurs purement passifs. Ces circuits, tout en provoquant un déphasage qui varie rapidement avec la fréquence, doivent avoir de plus une réponse en amplitude constante dans toute la bande passante

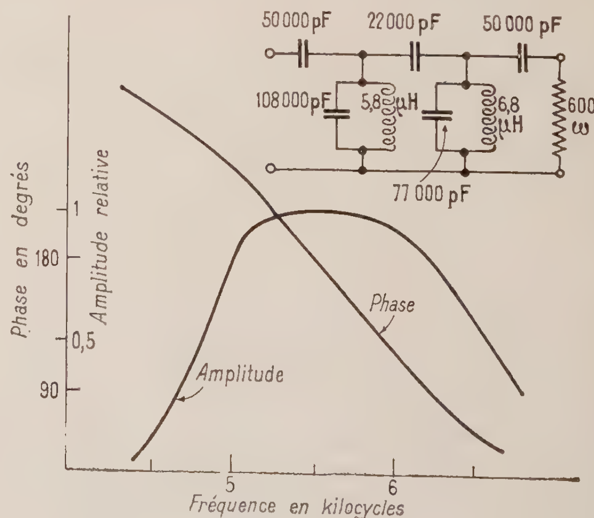


Fig. 10. — Circuit correcteur de phase.

utilisée : ceci a pu être obtenu en couplant deux cellules en T comme indiqué sur la figure 10. Le problème est rendu très complexe par les variations importantes de l'impédance caractéristique dans la bande passante. Le couplage par condensateur des deux cellules influe aussi beaucoup. D'autre part, de légères retouches sur les divers éléments de chaque cellule permettent de modifier légèrement l'allure de la courbe de phase du correcteur et de la rendre aussi semblable que possible à celle des relais hertziens.

Le contrôle de l'efficacité de ces correcteurs s'effectue en rassemblant tout le matériel en un même point, les stations mobiles auprès de la station centrale, et les relais hertziens fonctionnant sur des distances de quelques mètres. La seule différence avec le fonctionnement réel réside alors dans le déphasage dû au temps de propagation entre l'émetteur et le récepteur de chaque relais hertzien. Les quatre aériens étant débranchés, on injecte à leur place au moyen d'un générateur basse fréquence les quelques microvolts nécessaires et on fait varier la fréquence. On doit alors observer sur les deux écrans de déphasage, deux segments qui varient d'amplitude mais ne tournent pas. Les correcteurs de phase permettent d'obtenir ce résultat à mieux que 1° près dans la gamme 5 500 ± 200 c/s, et à mieux que 2° près dans la gamme 5 500 ± 500 c/s. Un petit effet résiduel de distorsion du segment représentatif subsiste néanmoins du côté des fréquences basses, mais pour des amplitudes vraiment très faibles. Vu l'aspect complexe des oscillogrammes de siffleurs, on peut considérer que le défaut est suffisamment corrigé.

Cependant, deux nouveaux défauts sont apparus à l'usage. Tout d'abord l'augmentation de sensibilité a permis de constater que l'emploi de deux paires d'aériens de directions perpendiculaires pour la mesure des déphasages n'était pas satisfaisant. En effet, si les tensions induites dans les deux cadres croisés de polarisation ne sont pas du même ordre de grandeur, le diagramme de déphasage correspondant à la plus faible des tensions est difficilement lisible. Autrement dit, l'état de polarisation des siffleurs peut rendre l'une ou l'autre des mesures de déphasages impossible. L'observation ayant montré à l'époque que les cadres d'orientation Est-Ouest étaient les plus souvent défavorisés, nous avons décidé de faire les deux mesures de déphasages à partir de trois aériens orientés Nord-Sud. D'autre part, chacun des deux correcteurs étant réglé pour compenser au mieux les défauts du relais hertzien correspondant, les deux canaux de la polarisation en projection n'avaient plus des caractéristiques de phase identiques. Même en se résignant à adopter pour les deux correcteurs une formule moyenne qui compense au mieux les deux canaux hertziens, il n'était jamais possible de les rendre suffisamment identiques pour que les mesures de polarisation n'en souffrent pas.

4.-3. — Troisième version. — La nouvelle disposition spatiale des cadres devint alors celle représentée sur la figure 11*a*. Le diagramme d'appareillage en était sensiblement modifié et perdait son aspect symétrique. Un amplificateur sélectif supplémentaire était relié à l'amplificateur large bande Nord-Sud de la station centrale par l'intermédiaire d'un seul correcteur de phase et constituait ainsi le canal de référence pour les deux mesures de déphasage (*fig.* 11).

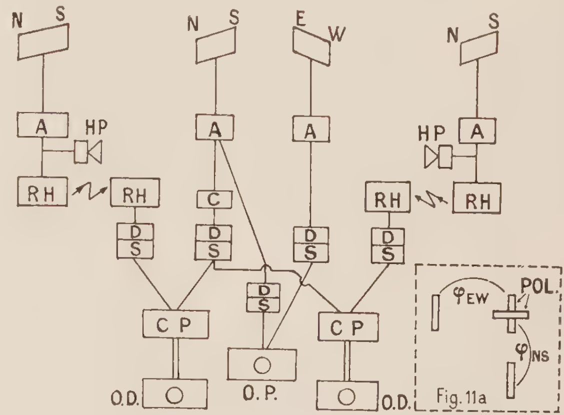


Fig. 11. — Version III.

Mais cette nouvelle version s'est révélée rapidement peu satisfaisante car les contigences de réalisation ne permettaient pas de coupler l'amplificateur large bande Nord-Sud au correcteur de phase par une lampe d'isolement. Ce dernier ayant une impédance d'entrée extrêmement variable en

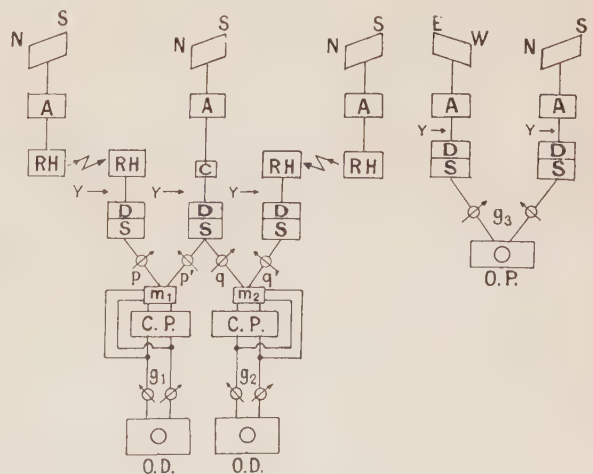


Fig. 12. — Version IV.
A gauche partie « déphasages », à droite partie « polarisation ».

fonction de la fréquence, réagissait sur le canal de polarisation sur lequel il était branché et rendait les mesures de polarisation inutilisables.

4.-4. — QUATRIÈME VERSION. — Nous avons alors résolu de séparer complètement la partie « polarisation » de la partie « déphasages » aboutissant ainsi au diagramme de la figure 12. Nous y voyons un cadre, deux amplificateurs large bande et un amplificateur sélectif de plus que dans la première version. Mais cette complication du matériel n'affecte pas les stations mobiles et l'indépendance des mesures, et donc celle des réglages, est assurée. Cet ensemble fonctionne parfaitement.

4.-5. — LES OPÉRATIONS DE CONTROLE. — 4.-5. 1. — *Contrôle partiel* (*réalisable même en cours de mesures*). — Il est possible de contrôler rapidement le fonctionnement de la partie de l'appareillage située au delà des entrées des amplificateurs sélectifs : des contacteurs indépendants, dits de calibration, permettent d'isoler complètement chaque voie, ou bien de la relier à un générateur basse fréquence. D'autre part, deux commutateurs dits de mode m_1 et m_2, permettent d'observer sur les oscillographes de phase, soit l'une ou l'autre des tensions de sortie des amplificateurs sélectifs, soit un diagramme de Lissajous entre ces deux tensions, soit le fonctionnement normal à travers le calculateur de phase. Enfin les oscillographes sont munis de réglages de gain g_1 g_2 g_3.

On effectue sur la partie « déphasages » les opérations suivantes :

a) On règle successivement les amplificateurs sélectifs en mettant les contacteurs de calibration sur la position « générateur basse fréquence » et en observant les tensions de sortie au moyen des contacteurs de mode, puis on les retouche en les observant deux par deux en Lissajous pour obtenir un segment d'amplitude variable mais de direction fixe quand la fréquence varie.

b) On met le contacteur de calibration de la voie commune sur la position « générateur basse fréquence », les deux autres commutateurs étant sur « isolé » et les commutateurs de mode sur « calculateur ». On doit alors observer sur chaque oscillographe un cercle et, au besoin, on amène l'ellipse observée à devenir un cercle en agissant sur les réglages de gain de l'oscillographe correspondant (g_1 ou g_2).

c) On met les trois contacteurs de calibration sur la position « générateur basse fréquence » et les deux contacteurs de mode sur « Lissajous » : on observe deux ellipses qu'on transforme en droites au moyen des déphaseurs à l'entrée des amplificateurs sélectifs. On amène ensuite ces droites à faire un angle de 45° environ avec les directions des paires de plaques des oscillographes au moyen des potentiomètres de réglage d'amplitude pp', qq'.

d) On met enfin les commutateurs de mode sur la position « calculateur » : il apparaît une droite ou une ellipse très allongée qu'on transforme en droite en retouchant légèrement p ou q. Ces droites peuvent être horizontales ou verticales suivant la position des inverseurs de déphaseurs. On choisit l'orientation la meilleure pour la lisibilité des diagrammes de siffleurs comme expliqué plus loin.

Par construction, si l'on agit sur les déphaseurs, toute augmentation du retard de phase d'un canal à relais hertzien par rapport au canal de référence de la station centrale fait tourner la droite correspondante dans le sens des aiguilles d'une montre.

Le réglage de la partie « polarisation » est beaucoup plus simple : seule l'opération *a*) est à effectuer. On règle ensuite les gains de l'oscillographe de polarisation pour que le segment observé fasse un angle de 45° avec les directions des paires de plaques de l'oscillographe de polarisation.

4.-5. 2. — *Contrôle total*. — Cette opération nécessite, comme expliqué au paragraphe « deuxième version » de faire fonctionner tout l'appareillage au même endroit. Elle permet de contrôler la marche correcte des tronçons de l'équipement inaccessibles en cours de mesures. En fait, le seul réglage est celui de la tension de sortie des relais hertziens, ceux-ci ayant un gain différent de l'unité. On effectue l'opération *d*) précédente, en transformant l'ellipse allongée par retouche du potentiomètre de gain. Si l'on fait varier la fréquence du générateur basse fréquence, on observe, en général, en plus de la variation d'amplitude, une très légère distorsion du segment, tandis que sa direction ne change pas. On retouche, si nécessaire, les déphaseurs pour obtenir des segments de déphasage nul exactement verticaux ou horizontaux. Ce contrôle total est une opération très longue exigeant la mise en batteries de tout l'appareillage. Elle n'est pas effectuée fréquemment et l'expérience montre qu'elle est heureusement rarement utile car la stabilité des réglages est très grande.

Manuscrit reçu le 20 novembre 1959.

RAPPORTS DES INTENSITÉS DES COMPOSANTES DES TRIPLETS ($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$ — $1s4s\ ^3S_1$) λ 4713 Å ET ($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$ — $1s4d\ ^3D_{3,2,1}$) λ 4472 Å DE L'HÉLIUM DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS D'EXCITATION DU SPECTRE

Par MARIA D. KUNISZ,
Institut de Physique de l'Université Jagellon, Cracovie, Pologne.
et JACQUES SÉGUIER,
Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, Paris.

Résumé. — Dans le but de vérifier si la règle des sommes pour les triplets ($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$-$1s4s\ ^3S_1$) et ($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$-$1s4d\ ^3D_{3,2,1}$) de l'atome de l'hélium est valable, les rapports des intensités des composantes de ces triplets ont été mesurés, d'une part en tenant compte de la réabsorption, d'autre part, dans des conditions telles que la réabsorption n'intervienne pas.

Ainsi, le rapport mesuré des intensités de la somme des composantes proches des raies 4 713 Å et 4 472 Å respectivement à celle de la composante extrême est :

7,5 ± 0,1 au lieu de 8, obtenu théoriquement
et 7,7 ± 0,1

Abstract. — In order to verify the sum rule for the helium atom triplets : ($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$-$1s4s\ ^3S_1$) and ($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$-$1s4d\ ^3D_{3,2,1}$), the ratios of these triplet component intensities have been measured, partly by taking into account reabsorption, partly in such conditions that the reabsorption may be neglected. Thus the ratio measured of the sum of the intensities of the two near components of the lines 4 713 and 4 472 respectively to that of the remote component are :

7.5 ± 0,1
7.7 ± 0,1

instead of 8, obtained theoretically.

Introduction. — Il est connu, depuis longtemps, que la règle des sommes d'Ornstein, Burger et Dorgelo n'est pas valable pour les doublets de la série principale des spectres des métaux alcalins (S. Sambursky[1]) et qu'elle n'est pas satisfaite non plus dans les doublets du spectre de l'aluminium, du gallium, de l'indium et du thallium (O. U. Vonviller [2] ; S. E. Williams et J. Herlichy [3] ; R. Payne-Scott [4] ; D. Kunisz [5]). Les écarts à cette règle augmentent avec le numéro du doublet dans la série. D'autre part, ils sont plus grands pour les doublets correspondants des éléments plus lourds. E. Fermi a expliqué ce phénomène par l'interaction spin-moment orbital (l-s).

Il est connu, d'autre part, que la structure très serrée des niveaux triplets de l'hélium est anormale et qu'elle ne peut pas être interprétée tout simplement par des modèles de couplage dans l'atome L-S ni j-j. Ainsi, on a observé de grands écarts à la règle des intervalles de Landé surtout pour les niveaux plus bas.

Il est intéressant d'examiner si la règle des sommes est satisfaite pour les triplets de l'hélium et surtout pour les triplets provenant de la combinaison des termes inférieurs.

Les expériences ont été faites pour les triplets suivants :

Série II secondaire
($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$-$1s4s\ ^3S_1$) λ 4 713.
Série I secondaire
($1s2p\ ^3P^0_{2,1,0}$-$1s4d\ ^3D_{3,2,1}$) λ 4 472.

Les rapports des intensités pour ces triplets ont déjà été en partie mesurés par D. Burger [7] ; W. V. Houston [9] ; J. Brochard, R. Chabbal, M. Chantrel et P. Jacquinot [10]. Pourtant on n'a pas encore discuté l'influence des conditions d'excitation du spectre et en particulier la réabsorption, sur les rapports des intensités des composantes des triplets. Aussi il n'était pas possible de dire si, d'après les résultats précédents, la règle des sommes est valable ou non.

Dans le présent travail, on a examiné comment les rapports des intensités dans les triplets mentionnés dépendent des conditions d'excitation du spectre pour trois différentes sources lumineuses.

I. Dispositif expérimental. — SOURCE LUMINEUSE. — On a utilisé trois sources lumineuses : 1. Cathode creuse refroidie par l'azote liquide, alimentée par un générateur de tension stabilisée 2 kV Elle est représentée sur la figure 1. 2. Cathode creuse refroidie par eau, dont le schéma est donné sur la figure 2 ; elle est alimentée par le même générateur. 3. Tube Geissler refroidi par de l'azote liquide, alimenté de la même façon. Il est représenté sur la figure 3.

SPECTROGRAPHE, INTERFÉROMÈTRE ET DISPOSITIF D'ENREGISTREMENT. — On a utilisé un spectrographe de la S. G. O. avec un interféromètre Fabry-Pérot à balayage par variation linéaire de

pression. Les lames de l'interféromètre, fournies par Hilger, ont un diamètre de 10 cm ; elles sont recouvertes de 5 couches diélectriques et ont une finesse efficace supérieure à 20.

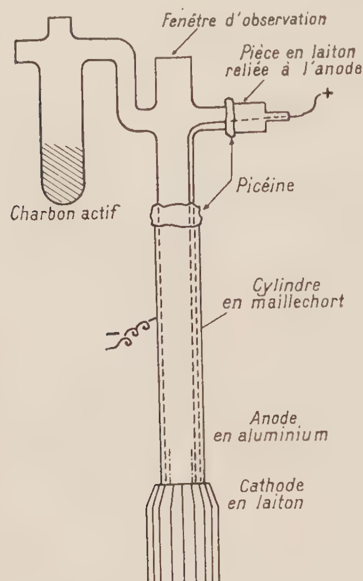


Fig. 1.

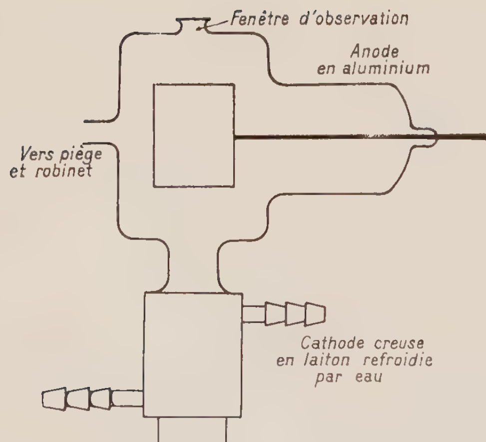


Fig. 2.

Le dispositif expérimental se compose d'une cellule photoélectrique Lallemand à 20 étages, d'un adaptateur d'impédance et d'un millivoltmètre enregistreur Philips.

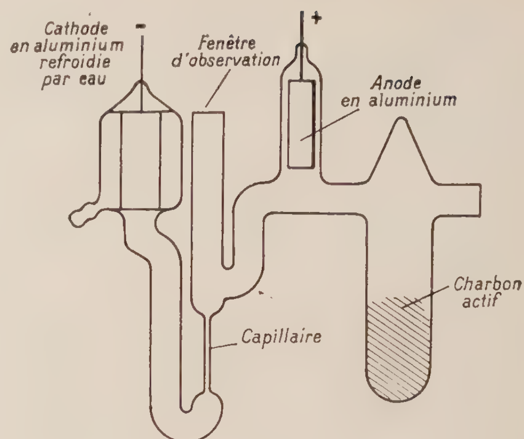


Fig. 3.

II. Résultats. — Pour les deux triplets, on a mesuré le rapport de la somme des intensités des

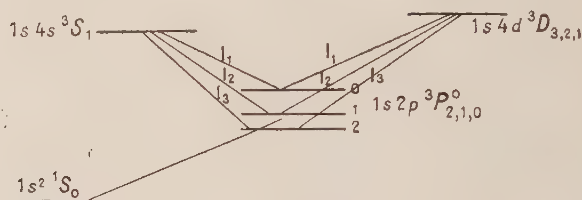


Fig. 4.

raies appelées I_2 et I_3 sur la figure 4, à l'intensité de la raie appelée I_1, soit :

$$\frac{I_3(1s2p\ ^3P^0_2\text{-}1s4s\ ^3S_1)\ \lambda\ 4\ 713{,}1 + I_2(1s2p\ ^3P^0_1\text{-}1s4s\ ^3S_1)\ \lambda\ 4\ 713{,}1}{I_1(1s2p\ ^3P^0_0\text{-}1s4s\ ^3S_1)\ \lambda\ 4\ 713{,}4}$$

Nous désignerons dans le texte ce rapport par $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713}$ et le rapport :

$$\frac{I_3(1s2p\ ^3P^0_2\text{-}1s4d\ ^3D_{3,2,1})\ \lambda\ 4\ 471{,}5 + I_2(1s2p\ ^3P^0_1\text{-}1s4d\ ^3D_{2,1})\ \lambda\ 4\ 471{,}5}{I_1(1s2p\ ^3P^0_0\text{-}1s4d\ ^3D_1)\ \lambda\ 4\ 471{,}7}$$

par :

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}.$$

Pour avoir des résultats sûrs, il vaut mieux ne pas résoudre les deux composantes fortes des triplets. On a excité le spectre dans les conditions suivantes :

1) Dans la cathode creuse refroidie par azote liquide (*fig.* 1) remplie d'hélium sous la pression de 1,1 et 4,0 mm de mercure.

2) Dans la cathode creuse refroidie par eau (*fig.* 2) remplie d'hélium (pression : 1 mm Hg) et de néon (pression : 3 mm Hg).

3) Dans le tube Geissler (*fig.* 3) rempli d'hélium (pression : 1,4 mm Hg) refroidi par azote liquide ou à température ambiante.

On a mesuré les rapports d'intensités

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_2 + I_3}{I_1}\right)_{4472}$$

en fonction de la pression du gaz dans la source lumineuse et de l'intensité du courant électrique dans la source.

a) VARIATION DES RAPPORTS $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713}$ ET $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$ EN FONCTION DE LA PRESSION DU GAZ DANS LA SOURCE. — On a constaté que :

1. Pour les petites valeurs de l'intensité du courant électrique dans la source, les rapports

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$$

diminuaient quand la pression augmentait.

2. Pour les valeurs plus grandes de l'intensité du courant dans la source, les rapports précédents augmentaient avec la pression du gaz. Les courbes expérimentales sont données sur la figure 5.

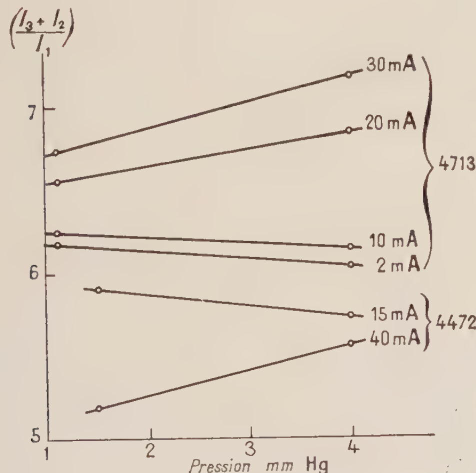


FIG. 5.

Les deux triplets ont les mêmes niveaux inférieurs ${}^3P^0_{2,1,0}$. Le niveau supérieur du triplet de la série II secondaire est simple (singlet) tandis que celui de la série I secondaire est triple mais très peu résolu.

Si la réabsorption n'existait pas, le rapport $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)^0_{4713}$ serait égal à : $\frac{g_3 f_3 \nu_3^3 + g_2 f_2 \nu_2^3}{g_1 f_1 \nu_1^3}$ où g_1, g_2, g_3 sont les poids statistiques des niveaux $1s2p\,{}^3P^0_0$, $1s2p\,{}^3P^0_1$, $1s2p\,{}^3P^0_2$; f_1, f_2, f_3 et ν_1, ν_2, ν_3 les forces d'oscillateurs et les fréquences des raies

$$(1s2p\,{}^3P^0_0\text{-}1s4s\,{}^3S_1), \quad (1s2p\,{}^3P^0_1\text{-}1s4s\,{}^3S_1), \quad (1s2p\,{}^3P^0_2\text{-}1s4s\,{}^3S_1).$$

Ensuite, sous l'effet de la réabsorption, l'intensité de chaque raie diminue et devient :

$$I_1 S_1 l_1$$
$$I_2 S_2 l_2$$
$$I_3 S_3 l_3$$

où l est l'épaisseur de la couche absorbante et les S_k $k = 1, 2, 3$) dépendent uniquement du produit $k_k\, l$. Le facteur $k = \frac{2e^2 N_k f_k}{\nu_k m}\sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}}$ (S. E. Frisch [11]) donne l'absorption au centre de la raie. N_k est la population du niveau inférieur de la raie. Si $k = 0$, $S_k = 1$. Quand le produit $k_k\, l$ augmente, S diminue et devient nul lorsque le produit $k_k\, l$ augmente indéfiniment.

Ainsi en tenant compte de la réabsorption, on obtient :

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} = \frac{I_3}{I_1} + \frac{I_2}{I_1} = \frac{g_3 f_3 \nu_3^3 S_3}{g_1 f_1 \nu_1^3 S_1} + \frac{g_2 f_2 \nu_2^3 S_2}{g_1 f_1 \nu_1^3 S_1}.$$

Le facteur k est proportionnel à $N_k\, f_k/\nu_k$.

Le rapport des intensités des raies dépend alors de la population de leurs niveaux inférieurs.

On peut supposer que pour les petits courants dans la source, les rapports de la population des niveaux $1s2p\,{}^3P^0_0(N_1)$, $1s2p\,{}^3P^0_1(N_2)$, $1s2p\,{}^3P^0_2(N_3)$ sont égaux aux rapports des poids statistiques de ces niveaux :

$$N_1 : N_2 : N_3 = g_1 : g_2 : g_3.$$

D'autre part, pour toutes les composantes d'un seul triplet de la série II secondaire, f_k = constante, ce qui donne :

$$k_1 : k_2 : k_3 = \frac{N_1}{\nu_1} : \frac{N_2}{\nu_2} : \frac{N_3}{\nu_3} \approx g_1 : g_2 : g_3 = 1 : 3 : 5.$$

Comme

$$k_1 < k_2 < k_3, \qquad S_1 > S_2 > S_3,$$

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} = \left(\frac{I_3}{I_1}\right)^0_{4713} \frac{S_3}{S_1} + \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^0_{4713} \frac{S_3}{S_1}$$

et comme

$$0 < \frac{S_3}{S_1} < 1, \qquad 0 < \frac{S_2}{S_1} < 1$$

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} < \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)^0_{4713}$$

On peut voir de la même façon que :

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472} < \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)^0_{4472}$$

c'est-à-dire que la réabsorption diminue les rapports des intensités des raies mentionnées. Ceci n'est vrai naturellement que si les populations des niveaux inférieurs sont du même ordre de grandeur,

Comme la réabsorption augmente avec la pression du gaz dans la source, les rapports :

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$$

doivent diminuer.

Ceci est observé pour les faibles courants dans la source. Par contre, pour les courants plus importants, les rapports

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$$

augmentaient avec la pression du gaz dans la source.

Pour expliquer ce phénomène, il faut tenir compte du cas où les populations des niveaux $1s2p\ ^3P_0^0$, $1s2p\ ^3P_1^0$ et $1s2p\ ^3P_2^0$ diffèrent beaucoup.

Pour les valeurs élevées du courant électrique dans la source, une transition interdite du niveau $1s2p\ ^3P_1^0$ au niveau $1s^2\ ^1S_0$ a lieu, ce qui diminue la population N_2.

Les collisions thermiques des atomes du gaz ne peuvent pas compenser ces différences des populations N_1, N_2, N_3, car la durée de vie de l'atome sur le niveau $1s2p\ ^3P_1^0$ est d'un ordre de grandeur plus petit que l'intervalle de temps entre deux collisions dans nos conditions expérimentales.

C'est pourquoi, pour une assez grande valeur du courant dans la source, il peut se faire que $N_2 < N_1$; $k_2 < k_1$ et $S_2 > S_1$.

Il peut donc se faire que :

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} > \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)^0_{4713}$$

et

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472} > \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)^0_{4472}$$

c'est-à-dire que pour les grands courants, l'absorption des raies I_1 et I_3 augmente avec la pression du gaz dans la source, tandis que la raie I_2 n'est pratiquement pas absorbée ; c'est pour cela que les rapports

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$$

augmentent avec la pression du gaz dans la source.

b) Variation des rapports $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713}$ et $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$ avec l'intensité du courant dans la source lumineuse.

La figure 6 représente les courbes expérimentales des rapports $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)$ en fonction du courant électrique dans la source.

Pour la raie ($1s2p\ ^3P^0$-$1s4s\ ^3S$), cette courbe augmente avec le courant plus rapidement pour des pressions du gaz plus élevées dans la source. Par contre, pour la raie ($1s2p\ ^3P^0$-$1s4d\ ^3D$) le rapport $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$ diminue quand le courant augmente

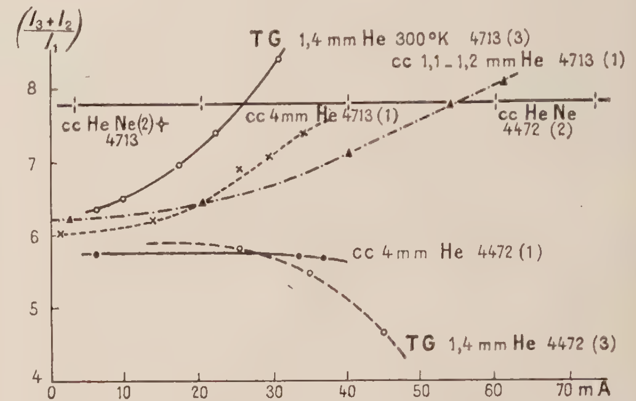


Fig. 6.

C. C. : Cathode creuse.
T. G. : Tube Geissler (3).
(1) : Cathode creuse refroidie par l'azote liquide.
(2) : Cathode creuse refroidie par l'eau.

Ceci peut s'expliquer ainsi : quand le courant électrique augmente dans la source lumineuse,

I. Le nombre d'atomes excités croît, ainsi que les populations des niveaux $1s2p\ ^3P^0_{2.1.0}$ N_3, N_2, N_1. D'après la discussion précédente, c'est pour cela que les rapports $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)$ diminuent.

II. L'intensité de la raie interdite

$$(1s^2\ ^1S_0\text{-}1s2p\ ^3P_1^0)$$

augmente, ce qui cause la diminution de la population N_2 du niveau $1s2p\ ^3P_1^0$. La réabsorption de la raie ($1s2p\ ^3P_1^0$-$1s4s\ ^3S_1$) est environ 5 fois moins probable que celle des raies ($1s2p\ ^3P_1^0$-$1s4d\ ^3D_{2,1}$). C'est le raison pour laquelle, lorsque le courant augmente, la raie ($1s2p\ ^3P_1^0$-$1s4s\ ^3S_1$) peut être très peu absorbée et le rapport $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713}$ croît avec le courant tandis que les raies ($1s2p\ ^3P_1^0$-$1s4d\ ^3D_{2,1}$) sont encore absorbées et le rapport $\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472}$ diminue quand le courant croît dans la source lumineuse.

On peut observer que l'influence de la réabsorption sur les rapports des intensités des composantes des triplets de l'hélium est semblable à celle décrite par Z. Les et H. Niewodniczanski [11] pour les triplets du cadmium.

III. Conclusions. — Dans le but de vérifier si la règle des sommes est valable pour les triplets ($1s2p\ ^3P^0$-$1s4s\ ^3S$) et ($1s2p\ ^3P^0$-$1s4d\ ^3D$) de l'hélium, il faut mesurer les rapports des intensités des composantes de ces triplets dans des conditions où la réabsorption n'intervienne pas. Ceci est possible lorsqu'on remplit la source lumineuse avec un mélange d'hélium et d'un autre gaz rare (par exemple du néon), ce qui diminue énormément la probabilité d'absorption. Dans ces conditions on obtient les rapports :

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4472} = 7,7 \pm 0,1$$

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right)_{4713} = 7,5 \pm 0,1$$

qui ne dépendent ni de l'intensité du courant électrique dans la source, ni de la pression du gaz.

Ces valeurs montrent de petites déviations par rapport à la règle des sommes, qui donne pour ces triplets :

$$\left(\frac{I_3 + I_2}{I_1}\right) = 8.$$

Ces déviations sont probablement causées par l'interaction spin-moment orbital.

Manuscrit reçu le 12 janvier 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Sambursky (S.), *Z. Physik*, 1930, **61**, 660.
[2] Vonwiller (O. U.), *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 802.
[3] Williams (S. E.) et Herlichy (J.), *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 802.
[4] Payne-Scott (R.), *Nature*, 1933, **131**, 365.
[5] Kunisz (D.), *Acta Physica Polonica*, 1958, **17**, 455 et *Rev. Un. des Mines de la Métallurgie, de la Mécanique et des Travaux Publics*, 1959, 9 série, **15**, 263.
[6] Fermi (E.), *Z. Physik*, 1930, **59**, 680.
[7] Burger (D.), *Z. Physik*, 1926, **38**, 437.
[8] Burger (D.), *Z. Physik*, 1929, **54**, 643.
[9] Houston (W. V.), *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1927, **13**, 91.
[10] Brochard (J.), Chabbal (R.), Chantrel (H.) et Jacquinot (P.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 596.
[11] Frisch (S. E.), *Izv. Acad. Sc.*, U. S. S. R., 1950, **14**, 711.
[12] Les (Z.) et Niewodniczanski (H.), *Acta Physica Polonica*, 1958, **17**, 365.

REVUE DES LIVRES

Jouguet (M.), **Traité d'Électricité théorique,** tome III. **Principe de relativité et lois générales de l'Électromagnétisme et de l'Électrodynamique.** (Un vol. br. de 179 p., 16 × 24 cm, Gauthiers-Villars, Paris, 1960.)

Ouvrage d'une très grande clarté et d'un très grand intérêt. L'exposé est fait systématiquement du point de vue de la Relativité restreinte, ce qui rend simple et facile des questions habituellement très ardues, telles que les formules de Liénard, sur les champs d'une charge ponctuelle en mouvement. Les développements mathématiques sont concis et parfaitement corrects ; tout l'ouvrage est d'une lecture agréable et aisée, et il s'adresse au public scientifique dans son ensemble. Voici l'ordre des matières : Chap. I.: Transformation de Lorentz-Poincaré et espace-temps de Minkowski. A la fin, dynamique relativiste et applications (Charge ponctuelle dans les champs uniformes) ; Chap. II : Le Champ électromagnétique et les équations de Maxwell (potentiels retardés, charges ponctuelles en mouvement, leur interaction, etc.) ; Chap. III. : Le Champ électromagnétique dans la matière et électrodynamique des corps en mouvement ; Chap. IV : États quasi-permanents. Généralités sur les forces électromotrices d'induction et sur les courants induits ; Chap. V : Ondes électromagnétiques. Énergie électromagnétique et rayonnement. L'ouvrage se termine sur les notions de masse électromagnétique et de moment cinétique électromagnétique. L'examen de l'électromagnétisme classique, introduction nécessaire aux théories quantiques, se trouve donc complet.

J. Winter.

Ziman (J. M.), **Electrons and Phonons (théories des phénomènes de transport dans les solides).** (Un vol. relié de 554 p., 16 × 24 cm, Clarendon Press : Oxford University Press, 1960, prix : 84 shillings.)

L'objet est l'étude générale des phénomènes électroniques et vibratoires dans les solides ; métaux, semi-conducteurs et isolants. La division de l'ouvrage est très claire, et cela le rend accessible malgré l'immense quantité de phénomènes couverts.

Ce livre, malgré son étendue, en raison du grand développement des théories du solide, résume dans beaucoup d'endroits d'autres ouvrages (tels que la « dynamique des réseaux cristallins » de Born). Les notions de base sont celles d'onde électronique quantifiée, dans un réseau, et celle, beaucoup moins claire, de phonon, car le phonon n'est pas une onde élastique quantifiée, comme le précise l'ouvrage actuel. C'est la mécanique quantique ordinaire (modèle 1930 et non modèle 1955) qui gouverne l'interaction et les transferts. L'ouvrage est donc accessible à un public, sérieux certes, mais néanmoins étendu. I. Phonons (dynamique des réseaux, chaleurs spécifiques). II. Électrons (zones de Brillouin, surfaces de Fermi). III. Interaction phonon-phonon (forces anharmoniques, expansion thermale). IV. Interaction électron-électron. V. Interaction électron-phonon (discussion du principe adiabatique.) VI. Diffraction par les imperfections du réseau. VII. Théorie formelle du transport. VIII. Conduction d'un réseau. IX. Conduction électronique dans les métaux (conductivité électrique et thermique). X. Mobilité dans les semi-conducteurs. XI. Effets superficiels et effets de dimension. XII. Phénomènes de transport dans les champs magnétiques.

J. Winter.

ABSORPTION NUCLÉAIRE DES PHOTONS PAR ^{12}C ET ^{27}Al

Par G. TAMAS, J. MILLER, C. G. SCHUHL et C. TZARA,
Section de Physique Nucléaire à Moyenne Énergie, C. E. N., Saclay.

Résumé. — L'absorption nucléaire des photons par ^{12}C et ^{27}Al a été mesurée par transmission à l'aide d'un spectromètre à effet Compton. Les résultats obtenus sont comparés aux prévisions de diverses règles de somme. Certains faits intéressants semblent se dégager de cette comparaison et il importe d'accroître la précision des mesures.

Abstract. — A Compton spectrometer has been used for measuring by transmission the total absorption nuclear cross-section of ^{12}C and ^{27}Al. The results are compared with the predictions of various sum rules. Some interesting facts appear, but it is necessary to increase the precision of the measurements.

La section efficace totale d'absorption nucléaire des photons est encore mal connue et les résultats actuels, surtout pour les noyaux légers, sont souvent en désaccord. Cette grandeur est intéressante car elle intervient dans les règles de somme où elle est reliée à des caractères assez généraux de la matière nucléaire, par exemple la proportion des forces d'échange entre nucléons. Moyennant certaines hypothèses (transitions dipolaires seulement, forme de l'opérateur d'interaction non relativiste), la connaissance de la densité locale des états excités, de la forme de leur fonction d'onde et de celle de l'état fondamental détermine la probabilité d'absorption totale. Donc il est plus facile d'interpréter les résultats de l'absorption totale que ceux de chacun des processus qui la composent.

La section efficace d'absorption nucléaire des photons peut être mesurée en étudiant tous les processus possibles (γ, γ), (γ, γ'), (γ, p) (γ, n) ... à l'énergie considérée ou par des mesures de transmission [1]. Cette dernière méthode offre un avantage considérable sur toutes les autres : il suffit de connaître la densité superficielle des noyaux de l'échantillon pour obtenir une valeur absolue de la section efficace d'absorption nucléaire et électronique. Cette dernière doit être soustraite de la valeur mesurée de la section efficace d'absorption. La section efficace électronique est en principe calculable exactement. Mais des difficultés pratiques surgissent si on veut tenir compte exactement de l'effet d'écran pour les processus de création de paires dans le champ du noyau ou des électrons, des corrections radiatives aux divers processus d'absorption (*). Pour l'absorption électronique nous utilisons les résultats numériques de G. White [2]. Une vérification expérimentale de l'absorption calculée est possible dans la région où l'absorption nucléaire est nulle (en dessous des seuils d'émission de particules). Au-delà, il faut faire confiance au calcul.

(*) Le Dr H. Olsen a obtenu des résultats prometteurs en calculant les corrections radiatives au rayonnement de freinage. Ces travaux permettent d'envisager que, dans un avenir pas trop éloigné, les coefficients d'absorption électronique seront calculés avec une précision de l'ordre de 10^{-3} (Communication privée du Dr L. C. Maximon).

Dispositif expérimental. — La source de photons que nous utilisons est constituée par le rayonnement de freinage des électrons de l'accélérateur linéaire de Saclay dans 0,6 mm de platine. Les électrons, dont l'énergie moyenne est de 32 MeV, avec une largeur à mi-hauteur de 10 %, sont répartis en 500 impulsions de 2 μs chacune. L'intensité moyenne du courant d'électrons est 10 μA. Le faisceau de photons est collimaté, comme l'indique la figure 1, avant l'absorbant, par 5 cm de plomb et 5 cm de bismuth et, après l'absorbant, par 80 cm de plomb. Un capteur d'électrons en aluminium de 4 cm d'épaisseur, situé avant le premier collimateur, absorbe les électrons émergeant du platine et mesure l'intensité du courant d'électrons ; une chambre d'ionisation à parois épaisses de graphite [3] contrôle le faisceau de photons à la sortie du dispositif expérimental.

L'échantillon absorbant peut être escamoté par un système tournant télécommandé qui permet de passer rapidement d'une mesure directe sans absorbant à une mesure avec absorbant sans arrêter le faisceau de l'accélérateur. Le carbone a 700 mm de long et une densité de 1,68. Quant à l'aluminium, sa longueur est 350 mm et sa densité 2,7.

Le spectromètre Compton, inspiré d'un modèle russe de petites dimensions [4], analyse, par un champ magnétique, les électrons émis par effet Compton vers l'avant et détectés à leur passage à travers les détecteurs A et B (voir *fig.* 1 et 3). Il fera l'objet d'une description ultérieure plus poussée.

Rappelons que l'énergie des photons incidents E

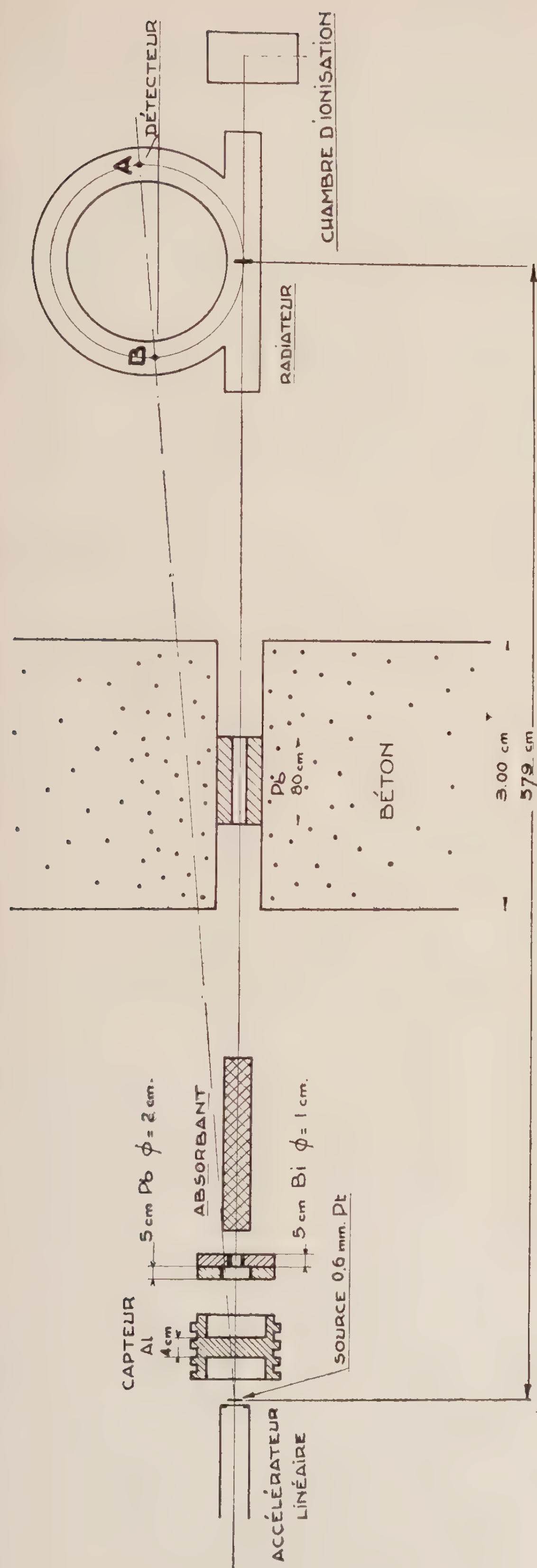


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental

est reliée à l'impulsion p de l'électron émis par la relation valable à $E_0 \gg m_0c^2$:

$$E_0 \simeq cp - \frac{m_0c^2}{2}.$$

Pour un photon d'énergie E tombant sur le radiateur où se produit l'effet Compton, le nombre d'électrons qui passent par les détecteurs A et B est donné par la relation

$$R(E) = r_0^2 \frac{Z}{A} \mathcal{N} \frac{4e}{3\pi\rho_0} m \frac{2\gamma(1+\gamma)}{2\gamma+1} \frac{2\mu^3}{2\mu + (\varepsilon m/\gamma)}$$

où $\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro,
Z : numéro atomique du constituant du radiateur,
A : nombre de masse du constituant du radiateur,
r_0 : rayon classique de l'électron,
γ : E/m_0c^2,
m : épaisseur du radiateur en g/cm^2,
ε : perte d'énerg'e de l'électron dans le radiateur, en m_0c^2/g
$2e$: hauteur du radiateur,
$2l$: largeur du radiateur,
ρ_0 : rayon de la trajectoire moyenne dans le spectromètre.
$2\mu\rho_0$: largeur des détecteurs A et B.

La réponse spectrale théorique d'une raie mono-

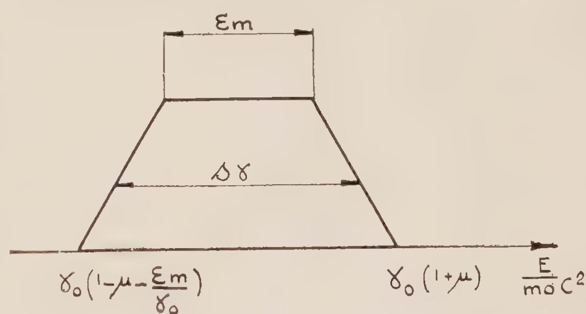


Fig. 2. — Réponse spectrale d'une raie monochromatique du spectromètre Compton.

chromatique est représentée par la figure 2 et la résolution relative en énergie sera

$$s = \Delta E/E = \mu + (\varepsilon m/\gamma).$$

Ces relations sont valables si $(Z^2/A)m \ll 240$, c'est-à-dire si la distribution angulaire des électrons émis est pilotée par l'effet Compton plutôt que par la dispersion angulaire due à la diffusion multiple dans le radiateur. Les conditions de l'expérience sont les suivantes :

$m =$ 50 mg de polystyrène
$e =$ 10 mm
$L =$ 25 mm
$\rho_0 =$ 400 mm
$2\mu\rho_0 =$ 4 mm.

Dans ces conditions, et en tenant compte de la diffusion multiple dans le premier détecteur nous obtenons :

$$R(\gamma) = 6,4 \times 10^{-8} \frac{\gamma}{1 + (30/\gamma)} \left(1 + \frac{1}{1 + 2\gamma}\right)$$

et

$$s = 5 \times 10^{-3}[1 + (60/\gamma)].$$

Pour $E = 20,2$ MeV $\quad s = 1,25.10^{-2}$.

Il faut en plus tenir compte du rendement de détection qui réduit sensiblement $R(\gamma)$. Pour des mesures de transmission la connaissance du rendement n'est pas nécessaire, seule importe la stabilité dans le temps. Nous avons tenu à en donner l'expression afin de concrétiser les possibilités instrumentales du spectromètre.

La détection du passage des électrons en A et B (*fig.* 1 et 3) s'effectue par deux scintillateurs plastiques de type Ne102, le premier de 0,2 mm d'épaisseur, le deuxième de 2 mm. Deux photomultiplicateurs 56 AVP collectent les photons par l'intermédiaire de deux conduits de lumière en plexiglass sur lesquels les scintillateurs ont été collés. Les électrons qui circulent dans la chambre sont convenablement collimatés, en particulier pour éviter l'effet Cerenkov dans le plexiglass.

Les impulsions des photomultiplicateurs attaquent deux circuits à coïncidence C_1 et C_2 placés en parallèle (*fig.* 3). Sur le circuit C_2 l'une des impulsions est retardée de 5.10^{-8} s de sorte que le circuit C_2 donne le nombre des coïncidences fortuites. Les coïncidences sont enregistrées dans deux échelles de comptage rapide de temps de résolution 0,1 μs étudiées et construites par les soins de M. Mey du Département d'Électronique. Les circuits à coïncidence sont du type Graham Bell et Petsch (*).

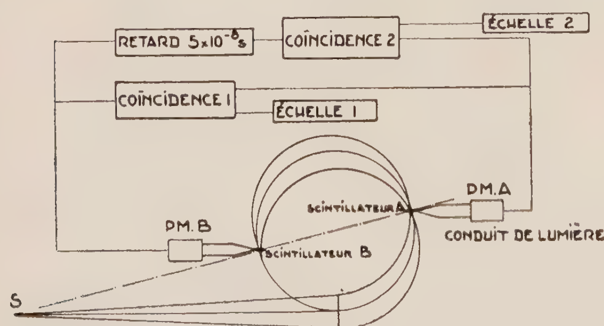


Fig. 3. — Schéma de la détection.

La largeur à mi-hauteur de la courbe de résolution de ces circuits est $2\tau = 10^{-8}$ s.

(*) Nous tenons à remercier M. Armbruster de l'Institut de Recherches Nucléaires de Strasbourg, qui nous a fourni un prototype de ce circuit.

L'induction magnétique dans le spectromètre est mesurée par l'intensité du courant circulant dans ses bobines en suivant toujours le même cycle d'hystérésis et a été étalonnée par la résonance nucléaire si bien que l'énergie est définie à mieux que 1 %.

Conduite des mesures. — Soit N_0^- le nombre d'électrons comptés dans la voie sans retard, $N_0'^-$ le nombre d'électrons comptés dans la voie avec retard, N_0^+ le nombre de positons, sans retard (obtenu en inversant le champ magnétique du spectromètre), $N_0'^+$ le nombre de positons, avec retard, sans absorbant dans le faisceau, et N^-, N'^-, N^+, N'^+ les mêmes nombres lorsque l'absorbant est inséré dans le faisceau, le spectre incident restant le même.

La section efficace d'absorption est alors donnée par

$$\sigma_{tot} = \frac{A}{\mathcal{N}} \frac{1}{\rho l} \text{Log} \frac{N_0}{N}$$

où

$$N_0 = (N_0^- - N_0'^-) - (N_0^+ - N_0'^+)$$

et

$$N = (N^- - N'^-) - (N^+ - N'^+).$$

Si l'on exprime σ_{tot} en millibarn, pour le carbone-12

$$\sigma_{tot} = (169 \pm 0,4) \text{ Log } (N_0/N),$$

pour l'aluminium-27

$$\sigma_{tot} = (474 \pm 1) \text{ Log } (N_0/N).$$

Chaque point a été repris plusieurs fois. Ainsi, pour le carbone-12, nous avons fait 5 mesures en moyenne à chaque énergie et pour l'aluminium-27, 4 mesures. Les différents résultats étaient bien reproductibles entre eux, aux incertitudes satistiques près. L'erreur relative sur σ_{tot} due à la géométrie non idéale est inférieure à 2 ‰ et, dans la zone où passe le faisceau de photons, la variation relative de la densité du graphite est inférieure à 1 % ce qui n'affecte pratiquement pas le coefficient d'absorption. Nous avons constaté l'existence d'une perte de comptage croissant avec l'intensité incidente et en avons tenu compte.

Les erreurs systématiques proviennent, d'une part, des variations de l'intensité et de l'énergie du faisceau d'électrons et de l'évolution de l'électronique entre la mesure directe et la mesure avec l'absorbant interposé, et, d'autre part, de l'incertitude (1 %) sur le champ magnétique due à l'hystérésis entre deux mesures sur un même point. L'intensité de la chambre d'ionisation varie de moins de $\pm 1,25.10^{-2}$ autour d'une valeur moyenne et celle du courant d'électrons de $\pm 10^{-2}$. Quant à l'électronique, ses variations au cours d'une mesure

entraînent des variations de comptage inférieures à 10^{-2}. Nous représenterons l'ensemble de ces mesures par $\Delta'(\sigma_{tot})$. Ces erreurs sont ajoutées quadratiquement aux erreurs statistiques. En utilisant les notations précédentes, nous avons pris comme erreur statistique sur σ_{tot}, l'expression suivante :

$$\Delta_{\text{statist.}}(\sigma\ \text{tot}) = \frac{A}{\mathcal{N}}\frac{1}{\rho l}\sqrt{2\,\frac{(N_0^- + N_0'^- + N_0^+ + N_0'^+)}{N_0^2} + 2\,\frac{(N_{abs}^- + N_{abs}'^- + N_{abs}^+ + N_{abs}'^+)}{N_{abs}^2}}.$$

En dehors des incertitudes énumérées ci-dessus, il subsiste encore une incertitude systématique qui provient, d'une part, de la correction de perte de comptage, d'autre part, des erreurs de mesure sur la densité de l'absorbant. Pour le carbone, cette incertitude est de 1 mb et pour l'aluminium, de 10 mb.

Résultats. — Sur les figures 4 et 5, nous avons représenté, pour les deux éléments étudiés, la section efficace d'absorption totale mesurée et la section efficace d'absorption électronique calculée [2] ainsi que la section efficace d'absorption nucléaire

$$\sigma_{nucl} = \sigma_{tot} - \sigma_{el}.$$

Les barres d'erreur représentent $\Delta(\sigma_{tot})$ telle que

$$\Delta(\sigma_{tot}) = \sqrt{[\Delta'(\sigma_{tot})]^2 + [\Delta_{stat}(\sigma_{tot})]^2}.$$

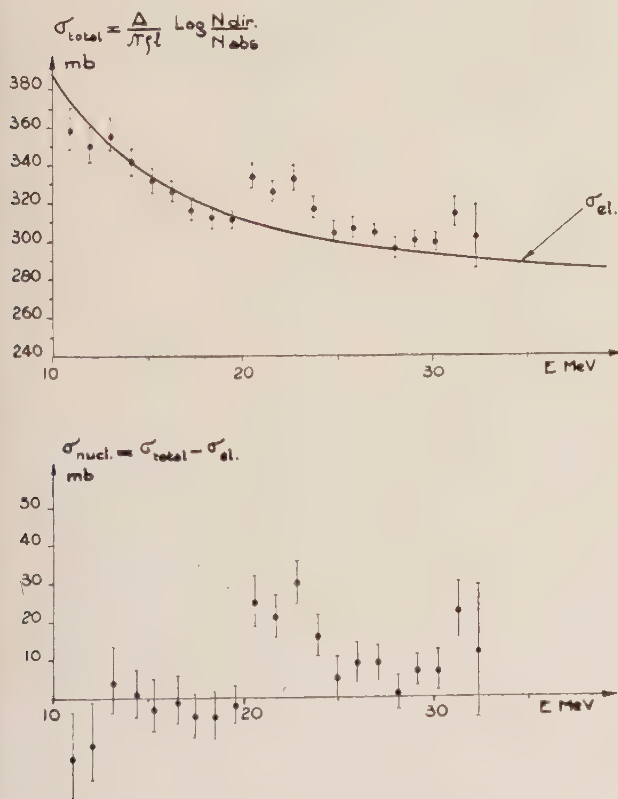


Fig. 4. — Sections efficaces d'absorption de photons pour ^{12}C.

L'incertitude systématique signalée à la fin du paragraphe précédent n'est pas figurée. De plus, pour σ_{nucl}, il y a une incertitude supplémentaire qui vient de ce que la section efficace d'absorption électronique n'est pas calculée à mieux de 1 à 2 % près.

Dans la zone où il n'y a pas (ou peu) d'absorption nucléaire, nous constatons que les points expérimentaux sont plutôt au-dessous de la courbe théorique. La méthode de moindres carrés nous donne une correction :

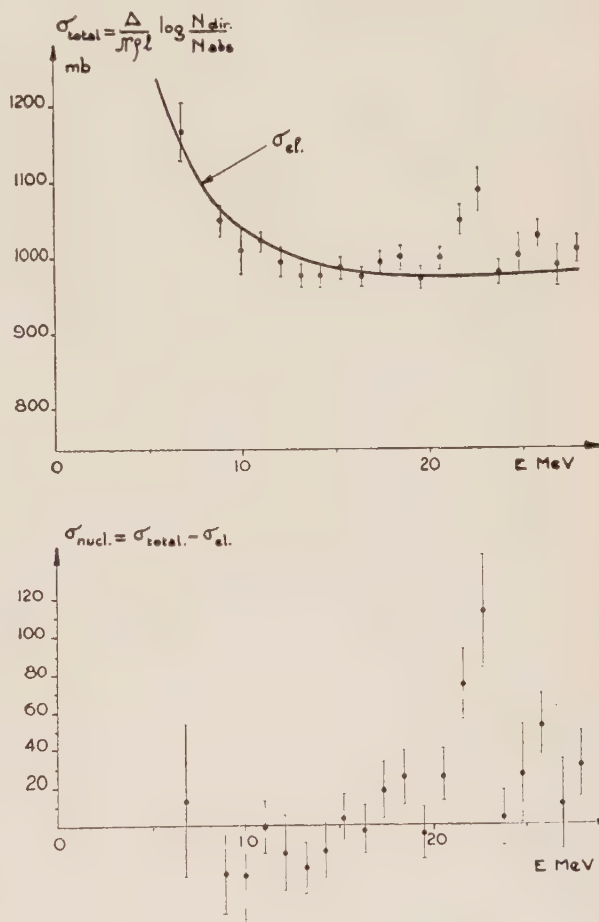


Fig. 5. — Sections efficaces d'absorption de photons pour ^{27}Al.

$$\Delta\sigma_{el} = -\Delta\sigma_{nucl} = -4{,}3 \pm 2{,}6\ \text{mb} \quad \text{pour } ^{12}\text{C}$$

$$\Delta\sigma_{el} = -\Delta\sigma_{nucl} = -14 \pm 9\ \text{mb} \quad \text{pour } ^{27}\text{Al}.$$

Remarquons que $\Delta\sigma_{el}/\sigma_{el} \simeq 1{,}5$ %.

Cette valeur trop petite de σ_{el} peut être due à une erreur systématique d'origine non décelée, ou bien à ce que σ_{el} est plus petite que la valeur calculée. Dans un domaine d'énergie ne s'étendant pas trop au-delà du début de la « résonance géante », nous corrigerons σ_{nucl} en rajoutant la valeur de $(-\Delta\sigma_{el})$ calculée ci-dessus.

En ce qui concerne la forme de σ_{nucl}, il semble que l'absorption ne se localise pas dans une région d'énergie particulièrement étroite et qu'au-delà de la « résonance géante » vue par de nombreux auteurs, les photons sont encore absorbés d'une manière appréciable. Pour le carbone-12, dans la région de la « résonance géante » (20-23 MeV), nous trouvons une section efficace d'environ 25 mb, ce qui est en accord avec les résultats trouvés jusqu'à présent. Quant à l'aluminium-27, il semble que la courbe présente plusieurs maximums comme dans les résultats de Mihailovic et coll. et ceux de Ziegler [1]. Le maximum d'absorption nucléaire, de 80 mb, est atteint à une énergie de 22,5 MeV.

Discussion. — Vers 20-25 MeV, la résolution instrumentale est de 200 à 300 keV, mais les mesures sont distantes d'environ 1 MeV. Nous ferons l'hypothèse que σ_{nucl} varie peu rapidement dans cet intervalle ainsi que les réactions (γ, n) le montrent.

Dans ces conditions, pour le carbone :

$$\int_{11\,\text{MeV}}^{32\,\text{MeV}} \sigma_{nucl}(E)\, dE = (200 \pm 35)\ \text{MeV.mb}.$$

La règle d'absorption dipolaire de Levinger et Bethe

$$\sigma_0 = \int_0^\infty \sigma_{nucl}(E)\, dE = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar c}{Mc^2}\frac{NZ}{A}(1 + 0{,}8x)$$

et celle de Gell-Mann, Goldberger et Thirring [5] jusqu'au seuil de photoproduction de mésons

$$\sigma'_0 = \int_0^\mu \sigma_{nucl}(E)\, dE = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar c}{Mc^2}\frac{NZ}{A}\left(1 + 0{,}1\frac{A^2}{NZ}\right)$$

donnent le même résultat si $x = 0{,}5$

$$\sigma_0 = \sigma'_0 \simeq 250\ \text{MeV.mb}.$$

Pour l'aluminium, nous obtenons

$$\int_{7\,\text{MeV}}^{28\,\text{MeV}} \sigma_{nucl}(E)\, dE = (580 \pm 100)\ \text{MeV.mb},$$

alors que si $x = 0{,}5$

$$\sigma_0 \simeq \sigma'_0 = 570\ \text{MeV.mb}.$$

Les valeurs expérimentales des sections efficaces intégrées sont, ou très voisines ou supérieures aux sections efficaces intégrées théoriques. Des mesures ultérieures plus précises devront être faites avant de conclure sur la validité de la règle de G. G. T. (qui devrait être une limite supérieure mais où le coefficient 0,1 (A^2/NZ) n'est pas très sûr), ou de L. B.

La règle de somme

$$\sigma_{-1} = \int_0^\infty \frac{\sigma(E)}{E}\, dE = \frac{4}{3}\pi^2\frac{e^2}{\hbar c}\frac{NZ}{A-1} < R_p^2 >$$

est valable, comme l'a remarqué Foldy [6], si la fonction d'onde de l'état fondamental du noyau (A, Z) est symétrique en les coordonnées des neutrons et des protons. Elle permet de trouver $< R_p^2 >$. Si $< R_p^2 >$ est très différent des valeurs données par les mesures de distributions des charges par diffusion élastique d'électrons, nous pouvons être assurés que cette condition n'est pas remplie. Remarquons que σ_{-1} est peu dépendant de ce qui se passe à haute énergie.

On trouve

$$\sigma_{-1}\,(^{12}\text{C}) = 8{,}7 \pm 1{,}5\ \text{mb}$$

$$\sigma_{-1}\,(^{27}\text{Al}) = 31 \pm 7\ \text{mb},$$

d'où

$$\sqrt{< R^2 >_{^{12}\text{C}}} = (1{,}7 \pm 0{,}15)\ 10^{-13}\ \text{cm},$$

$$\sqrt{< R^2 >_{^{27}\text{Al}}} = (2{,}2 \pm 0{,}25)\ 10^{-13}\ \text{cm},$$

alors que les résultats de la diffusion élastique des électrons donneraient $(1{,}75 \pm 0{,}02)\ 10^{-13}$ cm pour le carbone et $(2{,}5 \pm 0{,}03)\ 10^{-13}$ cm pour l'aluminium en prenant une densité uniforme et un rayon r_0 égal à $1{,}2.10^{-13}$ cm, et après soustraction de l'effet de la distribution de charge du proton.

La condition de Foldy, rappelée ci-dessus, semble remplie pour ^{12}C et ^{27}Al à la précision près de nos résultats.

Nous tenons à remercier M. J. Thirion pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, MM. Barreau et Malé pour la fabrication et la mise au point des divers appareillages utilisés et l'équipe de gestion de l'accélérateur linéaire de Saclay.

Manuscrit reçu le 19 janvier 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Méthode employée déjà par : Koch (H. W.) et Wyckoff (J. M.), *N. B. S. Final Report* 6313, 1959. Ziegler, *Z. Physik*, 1958, **152**, 566. Mihailovic (M. V.), Pregl (G.), Kermel (G.) et Kregar (M.), *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 1621.

[2] White (G. R.), *N. B. S. Report* 1003, 1952.

[3] Schuhl (C. G.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 97.

[4] Groshev (L. V.), Adyasevich (B. P.) et Davidov (A. M.), Thermal neutron capture gamma rays. Conférence de Genève A/Conf/8/P/651, U. R. S. S., 1955.

[5] Gell-Mann, Goldberger et Thirring, *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1611.

[6] Foldy, *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1303.

LES GROUPES DE TRANSFORMATION ET LES ÉTATS PROPRES DANS LES THÉORIES DU NEUTRINO

Par K. H. TZOU,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — On identifie les états propres d'une particule de masse propre nulle de spin 1/2 engendrés par le groupe d'inversion $\mathcal{G}$ dans la théorie à quatre composantes ainsi que dans celle à deux composantes. On tiendra compte de la constante de mouvement γ_5, la chiralité, qui est étroitement liée à l'invariance de jauge M. D'autre part, du fait d'un arbitraire relatif au choix de la définition des solutions dans le cas de masse propre nulle, la conjugaison de charge donne lieu à l'invariance de jauge C en cas de particule neutre. On démontre que l'invariance de jauge M est une invariance parfaite, mais l'invariance de jauge C ne l'est pas, si l'on précise les nombres quantiques du moment cinétique, de l'hélicité et de la chiralité.

Abstract. — In the case of a particle of spin 1/2 and of zero rest mass, we identify the proper states generated by the inversion group $\mathcal{G}$ in the four-component as well as in the two-component theory. The constant of motion γ_5, chirality, which is intimately connected to gauge invariance M, is taken into consideration. On the other hand, owing to an arbitrariness in the choice of the definition of solutions in the case of zero rest mass, charge conjugation leads to gauge invariance C, when a neutral particle is considered. It is shown that gauge invariance M is a perfect invariance, but gauge invariance C is not, if one takes into account angular momentum, helicity and chirality quantum numbers.

1. Introduction. Les invariances de jauge. — Dans deux articles précédents [1], [2], nous avons étudié en détail des conséquences de l'invariance de la théorie de l'électron de Dirac par rapport au groupe de Lorentz généralisé comportant les inversions P, T, la conjugaison de charge C et l'inversion de masse M. Nous y avons établi, entre les états propres d'un électron, toutes les relations engendrées par les transformations de ce groupe, en particulier par celles du groupe d'inversion.

$$\mathcal{G} = \left\{ I, P, T, M, C, \text{et combinaisons} \right\}.$$

La masse propre nulle constitue toujours un cas singulier dans les théories des particules et nécessite une formulation particulière qui n'est souvent pas un simple cas spécial des théories générales pour masse propre non nulle. Dans la théorie du spin 1/2, une particule de masse propre nulle doit obéir à l'équation de Dirac suivante : (avec $\hbar = c = 1$)

$$(\partial_t + ieA_0(\boldsymbol{r}, t))\,\Psi(e, \boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{\alpha}.(\partial - ie\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t))\,\Psi(e, \boldsymbol{r}, t) = 0, \quad (1)$$

où $\partial_t = \partial/\partial t$, $\partial_x = \partial/\partial x$, etc., et α_1, α_2, α_3 sont trois matrices 4-4 anticommutatives. Il s'agit ici d'une théorie à quatre composantes. Le manque d'un terme (absence du terme de masse) dans cette équation crée, au point de vue de la représentation du groupe de Lorentz, un certain arbitraire qui se manifeste dans deux invariances de jauge de la théorie. La première, que nous appellerons invariance de jauge M, est liée directement à la masse nulle. En fait, l'équation d'ondes (1) est invariante par rapport à la transformation

$$\Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \rightarrow e^{i\gamma_5\xi}\Psi(e, \boldsymbol{r}, t), \quad (2)$$
$$\gamma_5 = -\, i\alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3.$$

La deuxième, qu'on appellera invariance de de jauge C, n'est valable qu'en cas de particule neutre, neutrino par exemple. Dans ce cas, l'équation d'ondes (1) est invariante par rapport à la transformation (*)

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) \rightarrow \Omega_C\,\Psi^*(\boldsymbol{r}, t), \quad (3)$$

Ω_C étant une matrice 4-4 déterminée par

$$\Omega_C\,\boldsymbol{\alpha}^*\,\Omega_C^{-1} = \boldsymbol{\alpha}.$$

Du fait de l'absence du terme de masse dans l'équation de Dirac, la théorie à quatre composantes est une représentation réductible du groupe de Lorentz. Elle peut se réduire en fait en deux équations identiques et irréductibles, ayant chacune deux composantes indépendantes. La réduc-

(*) L'invariance par rapport à ce type de transformation est évidemment valable aussi dans le cas d'une particule de masse propre non nulle. Mais C engendre toujours un changement d'état d'énergie ($+ \longleftrightarrow -$) [1], on ne peut donc pas, à ce propos, parler de l'invariance de jauge quand la masse propre n'est pas nulle. Lorsque la masse propre est nulle, il existe un certain arbitraire dans le choix de la définition des solutions. Grâce à cela, la transformation (3) peut bien être considérée comme une transformation de jauge. Pour le détail, voir les paragraphes suivants.

tion se réalise justement en raison de l'invariance de jauge M, car on peut décomposer

$$\Psi = \eta_+ \Psi + \eta_- \Psi, \qquad (4)$$

$$\eta_\pm = \frac{1}{2}(1 \pm \gamma_5),$$

où $\eta \pm \Psi$, comme Ψ elle-même, satisfont aussi à l'équation d'ondes (1), mais n'ont chacune que deux composantes indépendantes.

Selon (4), la réduction de la théorie à quatre composantes conduit à la théorie à deux composantes. L'équation d'ondes dans cette dernière théorie est

$$(\partial_t + ieA_0(\boldsymbol{r}, t))\, \psi(e, \boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{s}.(\partial - ie\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t))\, \psi(e, \boldsymbol{r}, t) = 0, \qquad (5)$$

où s_1, s_2, s_3 sont trois matrices 2-2 anticommutatives et ψ est un spineur à deux composantes. On sait que cette théorie irréductible à deux composantes n'est pas une représentation complète du groupe de Lorentz généralisé, car elle n'est pas invariante par rapport à P et C séparément. Évidemment, cette théorie ne comporte plus d'arbitraire lié aux deux invariances de jauge M et C comme dans la théorie à quatre composantes.

Dans cette note, nous étudierons, entre les états propres d'une particule de spin 1/2 de masse propre nulle, les relations engendrées par le groupe de Lorentz, en particulier par le groupe d'inversion $\mathcal{G}$. En raison de la masse nulle, l'opération M perd sa signification ; elle engendre l'invariance de jauge M dans la théorie à quatre composantes.

Malgré leur caractère de jauge, il sera intéressant d'examiner si les transformations (2) et (3) engendrent, d'un état propre quelconque, encore le même état. Nous verrons plus loin que c'est bien le cas avec l'invariance de jauge M, mais non avec l'invariance de jauge C.

2. Solutions engendrées par le groupe d'inversion $\mathcal{G}$.

— Lorsque la masse propre est nulle, γ_5 est une constante de mouvement. Il sera cependant utile de prendre encore en considération l'opération M pour examiner la relation des états propres sous l'invariance de jauge M.

Les propriétés fonctionnelles des $A_\mu(x)$ étant prescrites dans [1] et [2], les solutions engendrées d'une certaine solution $\Psi(e, \boldsymbol{r}, t)$ par P, T, C et M sont, dans la théorie à quatre composantes,

$$(P)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Omega_P \Psi(e, -\boldsymbol{r}, t), \qquad (6a)$$

$$(T)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Omega_T \Psi^*(e, \boldsymbol{r}, -t), \qquad (6b)$$

$$(C)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Omega_C \Psi^*(-e, \boldsymbol{r}, t), \qquad (6c)$$

$$(M)\ \Psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \Omega_M \Psi(e, \boldsymbol{r}, t). \qquad (6d)$$

L'opération (M) est définie ici comme une simple multiplication par γ_5. Les Ω sont des matrices unitaires et hermitiennes déterminées par les conditions

$$\Omega_P\, \boldsymbol{\alpha}\, \Omega_P^{-1} = -\boldsymbol{\alpha}, \qquad (7a)$$

$$\Omega_T\, \boldsymbol{\alpha}^*\, \Omega_T^{-1} = -\boldsymbol{\alpha}, \qquad (7b)$$

$$\Omega_C\, \boldsymbol{\alpha}^*\, \Omega_C^{-1} = \boldsymbol{\alpha}, \qquad (7c)$$

$$\Omega_M\, \boldsymbol{\alpha}\, \Omega_M^{-1} = \boldsymbol{\alpha}. \qquad (7d)$$

Même à part une phase arbitraire, ces matrices Ω ne sont déterminées qu'au facteur $e^{i\gamma_5\xi}$ près, car toutes les conditions (7) sont invariantes par rapport à

$$\Omega \to e^{i\gamma_5\xi}\, \Omega.$$

La théorie à deux composantes est invariante sous CP, T et CPT seulement. Les solutions engendrées par ces opérateurs sont

$$(I)\ \psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \omega_I\, \psi(e, \boldsymbol{r}, t), \qquad (8a)$$

$$(CP)\ \psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \omega_{CP}\, \psi^*(-e, -\boldsymbol{r}, t), \qquad (8b)$$

$$(T)\ \psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \omega_T\, \psi^*(e, \boldsymbol{r}, -t), \qquad (8c)$$

$$(CPT)\ \psi(e, \boldsymbol{r}, t) \equiv \omega_{CPT}\, \psi(-e, -\boldsymbol{r}, -t). \qquad (8d)$$

Les matrices ω satisfont aux conditions

$$\omega_{I,CPT}\, \boldsymbol{s}\, \omega_{I,CPT}^{-1} = \boldsymbol{s}, \qquad (9a)$$

$$\omega_{CP,T}\, \boldsymbol{s}^*\, \omega_{CP,T}^{-1} = -\boldsymbol{s}. \qquad (9b)$$

Pour l'identification des solutions (6) et (8) engendrées par le groupe d'inversion $\mathcal{G}$, il faut connaître d'abord les constantes de mouvement. Nous étudierons à ce propos aux paragraphes suivants deux problèmes simples : onde plane et onde sphérique monochromatiques.

3. Onde plane monochromatique.

— Dans le cas d'une onde plane monochromatique, l'hélicité $\sigma_p = \boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{p}/p$ est une constante de mouvement. Les fonctions propres de l'énergie, de la quantité de mouvement et de l'hélicité peuvent s'écrire

$$\Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\, \boldsymbol{r}, t) = u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\, e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp pt)}, \qquad (10)$$

où $s = \pm 1$ sont les valeurs propres de σ_p. Les fonctions u satisfont aux équations

$$\alpha_p\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = \pm\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}), \qquad (11)$$

$$\sigma_p\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = s u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}), \qquad (12)$$

où $\alpha_p = \boldsymbol{\alpha}.\boldsymbol{p}/p$. Il est évident que

$$u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) \approx u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}), \qquad (13)$$

$\approx$ désignant l'égalité à la constante de normalisation près.

Lorsque la masse est nulle, γ_5 est toujours une constante de mouvement (chiralité). Dans le cas d'une onde plane monochromatique, les fonctions propres de l'énergie, de la quantité de mouvement

et de l'hélicité sont aussi fonctions propres de la chiralité. En fait,

$$\boldsymbol{\sigma} = -\frac{i}{2}\boldsymbol{\alpha} \times \boldsymbol{\alpha}, \qquad \gamma_5 = -i\alpha_1\alpha_2\alpha_3,$$

$$\gamma_5 \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\alpha}.$$

On démontre alors que

$$\gamma_5 u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = \pm s u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}), \tag{14}$$

$$\gamma_5 u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}) = \mp s u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}). \tag{15}$$

Soient $k = \pm 1$ les valeurs propres de la chiralité. k et s ne sont pas indépendants, mais

$$ks = \varepsilon\zeta,$$

où ε désigne le signe de l'énergie et ζ celui de la quantité de mouvement. Ainsi, dans les états $(+\boldsymbol{p}, +p)$ et $(-\boldsymbol{p}, -p)$, hélicité et chiralité sont soit toutes deux positives soit toutes deux négatives, mais dans les états $(+\boldsymbol{p}, -p)$ et $(-\boldsymbol{p}, +p)$, elles diffèrent de signe.

Il est à noter qu'en cas de masse propre nulle, il existe un certain arbitraire dans le choix de la définition des solutions. En effet, par exemple, les fonctions propres

$$\hat{\Psi}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) = u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\, \mathrm{e}^{-i(\mathbf{p}.\mathbf{r}\mp pt)} \tag{16}$$

représentent les mêmes ondes planes que les $\Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)$. Ainsi, au point de vue physique, on peut identifier

$$\hat{\Psi}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \simeq \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t). \tag{17}$$

Mais, selon (13),

$$\hat{\Psi}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t). \tag{18}$$

Alors

$$\Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \simeq \Psi^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t). \tag{19}$$

Cette relation nous montre que les ondes planes $(+\boldsymbol{p}, +p, s)$ et $(-\boldsymbol{p}, -p, s)$ par exemple sont, au signe de phase près, représentées par une même fonction propre.

Quant à l'identification des solutions (6), il est facile d'en établir les règles. Si l'on tient toujours compte du signe de phase dans la définition des ondes planes, ces règles sont les suivantes : (avec $\bar{s} = -s, \bar{k} = -k$)

$$P: \ E \to E, \quad \boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}, \ s \to s, \ \text{donc } k \to \bar{k};$$

$$T: \ E \to E, \quad \boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}, \ s \to \bar{s}, \ \text{donc } k \to k;$$

$$C: \ E \to -E, \ \boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}, \ s \to \bar{s}, \ \text{donc } k \to \bar{k};$$

$M\,(\equiv \gamma_5)$ n'engendre aucun changement, comme nous montrent les équations (14) et (15).

On remarque que ces règles d'identification sont exactement les mêmes que celles dans le cas de masse propre non nulle. (Cf. [1] et [2].)

En tenant compte de l'identité (19), on voit que

$$(C)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq \Psi^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t).$$

La transformation de jauge C engendre ainsi un changement d'hélicité $(s \to \bar{s})$ et donc un changement de chiralité aussi $(k \to \bar{k})$. L'invariance de jauge C n'est donc pas une invariance parfaite, si l'on tient compte de l'hélicité et de la chiralité. Mais, comme γ_5 n'engendre aucun changement d'état, l'invariance de jauge M, au contraire, est une invariance parfaite.

D'après les règles établies plus haut, on peut identifier les ondes planes engendrées par le groupe $\mathcal{G}$ dans le schéma suivant :

$$(I)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (CPT)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)\,; \tag{20a}$$

$$(P)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (CT)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)\,; \tag{20b}$$

$$(T)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (CP)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)\,; \tag{20c}$$

$$(PT)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (C)\ \Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t) \approx \Psi^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t). \tag{20d}$$

Prenant une certaine représentation des matrices $\boldsymbol{\alpha}$, on pourra écrire explicitement les spineurs $u^{(\pm)(s)}(\pm\, \boldsymbol{p})$ (voir Appendice), et l'on démontrera facilement que le schéma (20) est bien vérifié.

4. **Onde sphérique.** — Dans le cas de masse propre non nulle, il y a deux types indépendants de solution pour une onde sphérique monochromatique, à savoir

$$\Phi_{jm}^{(\pm)(s)}(q\,;\,\boldsymbol{r}, t) = \mho_{jm}^{(\pm)(s)}(q\,;\,r, \theta, \varphi)\, \mathrm{e}^{\mp iqt}, \tag{21}$$

où q est la fréquence de l'onde, et $s = \pm 1$ désignent les deux types indépendants de solution ayant chacun une seule constante de normalisation. Dans l'approximation non relativiste, le moment cinétique orbital est une constante de mouvement dont la valeur propre est $l = j - s/2$ dans la solution $\Phi_{jm}^{(\pm)(s)}$. Ainsi, dans les grandes composantes de $\mho_{jm}^{(\pm)(s)}$, les fonctions angulaires sont $Y_{j-s/2}^{m\pm1/2}(\theta, \varphi)$, et dans les petites composantes, elles sont $Y_{j+s/2}^{m\pm1/2}(\theta, \varphi)$.

Quand la masse est nulle, les quatre composantes de $\mho_{jm}^{(\pm)(s)}$ sont évidemment d'un même ordre de grandeur. s perd donc le sens de spin dans ce cas. Alors, $s = \pm 1$ désigne encore deux types de solution, mais ceux-ci ne sont plus indépendants à cause de l'invariance de jauge M. En effet, quand la masse n'est pas nulle, l'opération M engendre un changement de s $(s \to \bar{s} = -s)$ [2]. Cela signifie qu'en cas de masse nulle,

$$\gamma_5 \mho_{jm}^{(\pm)(s)}(q\,;\,r, \theta, \varphi) \approx \mho_{jm}^{(\pm)(\bar{s})}(q\,;\,r, \theta, \varphi). \tag{22}$$

Comme γ_5 est une constante de mouvement, il existe les ondes sphériques qui sont fonctions propres de γ_5 aussi. Nous les désignons par

$$\Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) = \mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,r,\,\theta,\,\varphi)\,e^{\mp iqt}, \quad (23)$$

où $k = \pm 1$ sont les valeurs propres de la chiralité. On a évidemment

$$\mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,r,\,\theta,\,\varphi) \approx (1 + k\,\gamma_5)\,\mathfrak{V}_{jm}^{(\pm)(s)}(q\,;\,r,\,\theta,\,\varphi),$$

($s = +1$ ou -1). Finalement les fonctions spatiales $\mathfrak{U}$ satisfont aux quatre équations suivantes :

$$\left\{-i\boldsymbol{\alpha}.\boldsymbol{\partial}\,;\ J^2\,;\ J_z\,;\ \gamma_5\right\}\mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,r,\,\theta,\,\varphi)$$
$$= \left\{\pm q\,;\ j(j+1)\,;\ m\,;\ k\right\}\mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,r,\,\theta,\,\varphi), \quad (24)$$

où $\boldsymbol{J} = -i\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\partial} + \boldsymbol{\sigma}/2$ est le moment cinétique total.

Tout comme dans le cas des ondes planes, on a ici aussi d'autres choix de la définition des ondes sphériques. En fait, par exemple, les fonctions propres

$$\hat{\Psi}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) = \mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,r,\,\pi-\theta,\,\pi+\varphi)\,e^{\pm iqt} \quad (25)$$

représentent les mêmes ondes sphériques que les $\Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)$. Au point de vue physique, on peut donc identifier

$$\hat{\Psi}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \simeq \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t). \quad (26)$$

Il est facile de voir que

$$\mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,r,\,\pi-\theta,\,\pi+\varphi) \approx \mathfrak{U}_{jm}^{(\mp)(k)}(q\,;\,r,\,\theta,\,\varphi). \quad (27)$$

Alors

$$\hat{\Psi}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{jm}^{(\mp)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t), \quad (28)$$

puis

$$\Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \simeq \Psi_{jm}^{(\mp)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t). \quad (29)$$

Ainsi, en cas de masse nulle, si l'on n'a pas à préciser le signe de phase, les ondes sphériques d'énergie positive et celles d'énergie négative de mêmes q, j, m, k sont représentées par les mêmes fonctions propres.

Pour l'identification des ondes sphériques engendrées par le groupe $\mathcal{G}$, les règles en sont déductibles de celles des ondes planes du paragraphe 3. Mais, selon (22), l'opération M ($\equiv \gamma_5$) engendre un changement de s. Nous avons finalement, pour les ondes sphériques, les règles d'identification suivantes :

$$P:\quad E \to E,\quad m \to m,\ s \to s,\ k \to \bar{k}\,;$$
$$T:\quad E \to E,\ m \to \bar{m},\ s \to s,\ k \to k\,;$$
$$C:\quad E \to -E,\ m \to \bar{m},\ s \to \bar{s},\ k \to \bar{k}\,;$$
$$M\,(\equiv \gamma_5):\quad E \to E,\ m \to m,\ s \to \bar{s},\ k \to k.$$

Aucune opération n'engendre un changement de j.

En ce qui concerne C, on a, à l'aide aussi de (29),

$$(C)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{\bar{j}\bar{m}}^{(\mp)(\bar{k})}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)$$
$$\simeq \Psi_{\bar{j}\bar{m}}^{(\pm)(\bar{k})}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t).$$

La transformation de jauge C engendre donc les changements $m \to \bar{m}$ et $k \to \bar{k}$. Tout comme dans le cas des ondes planes, l'invariance de jauge C n'est pas ici non plus une invariance parfaite. Mais l'invariance de jauge M est toujours une invariance parfaite.

Enfin, d'après les règles d'identification citées plus haut, on peut résumer l'identification des ondes sphériques engendrées par le groupe $\mathcal{G}$ dans le schéma suivant :

$$(I)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)$$
$$\simeq (CPT)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{jm}^{(\mp)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)\,; \quad (30a)$$

$$(P)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{jm}^{(\pm)(\bar{k})}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)$$
$$\simeq (CT)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{jm}^{(\mp)(\bar{k})}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)\,; \quad (30b)$$

$$(T)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{\bar{j}\bar{m}}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)$$
$$\simeq (CP)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{\bar{j}\bar{m}}^{(\mp)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)\,; \quad (30c)$$

$$(PT)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{\bar{j}\bar{m}}^{(\pm)(\bar{k})}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)$$
$$\simeq (C)\ \Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \approx \Psi_{\bar{j}\bar{m}}^{(\mp)(\bar{k})}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t). \quad (30d)$$

Prenant une certaine représentation des matrices $\boldsymbol{\alpha}$, on pourra écrire explicitement les fonctions spatiales $\mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;r,\,\theta,\,\varphi)$ (voir Appendice), et l'on démontrera alors que le schéma (30) est bien vérifié.

Les solutions (21) ne nous intéressent pas dans le cas de masse propre nulle, car s n'a pas de signification physique ici, et les fonctions (21) ne sont pas fonctions propres de γ_5. Mais, si l'on veut identifier les ondes $\Phi_{jm}^{(\pm)(s)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t)$ engendrées par P, T, C et $M(\equiv \gamma_5)$, les règles et le schéma en sont exactement les mêmes que ceux dans le cas de masse propre non nulle. (Voir à ce propos [1] et [2].)

5. Identification des états propres dans la théorie à deux composantes.

— Pour les ondes planes, on peut les définir par exemple soit par

$$\psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r},\,t) = v^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\,e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r}\mp pt)}, \quad (31)$$

soit aussi par

$$\hat{\psi}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r},\,t) = v^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\,e^{-i(\mathbf{p}.\mathbf{r}\mp pt)}, \quad (32)$$

où $s = \pm 1$ sont les valeurs propres de l'hélicité $s_p = \boldsymbol{s}.\boldsymbol{p}/p$. Du point de vue physique, on peut identifier

$$\hat{\psi}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \simeq \psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r},\,t). \quad (33)$$

Les fonctions v satisfont aux équations

$$\left\{ \boldsymbol{s}.\boldsymbol{p} \; ; \; s_p \right\} v^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = \left\{ \pm \, p \; ; \; s \right\} v^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}). \qquad (34)$$

Il est évident que l'hélicité est positive dans les états d'énergie positive, et négative dans les états d'énergie négative. Les équations (34) nous montrent que

$$v^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) \approx v^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}). \qquad (35)$$

Alors

$$\psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \hat{\psi}^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq \psi^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t). \qquad (36)$$

Les ondes planes $(+\boldsymbol{p}, +p, s)$ et $(-\boldsymbol{p}, -p, s)$ par exemple sont donc représentées par une même fonction propre, si l'on ne précise pas le signe de la phase dans la définition de ces ondes.

Bien qu'il n'y ait pas d'arbitraire lié aux invariances de jauge M et C dans la théorie à deux composantes, le choix de la définition des ondes planes (ψ ou $\hat{\psi}$ par exemple) reste arbitraire.

Pour l'identification des solutions (8), les règles en sont déductibles de celles établies au paragraphe 3 pour les ondes planes dans la théorie à quatre composantes, à savoir

$$CP : \quad E \to -E, \; \boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p}, \qquad s \to \bar{s} \; ;$$
$$T : \quad E \to E, \qquad \boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}, \; s \to \bar{s}.$$

Puis, à l'aide aussi de (36), on établit le schéma suivant :

$$(I) \; \psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (CPT) \; \psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \; ; \qquad (37a)$$
$$(T) \; \psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (CP) \; \psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t). \qquad (37b)$$

Quant aux ondes sphériques, il y a aussi des définitions différentes mais équivalentes, par exemple

$$\psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) = w_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; r, \theta, \varphi) \, e^{\mp iqt}, \qquad (38)$$

et

$$\hat{\psi}_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) = w_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; r, \pi - \theta, \pi + \varphi) \, e^{\pm iqt}. \qquad (39)$$

Alors

$$\hat{\psi}_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \simeq \psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t). \qquad (40)$$

Les fonctions spatiales w satisfont aux équations

$$\left\{ -i\boldsymbol{s}.\partial \; ; \; J^2 \; ; \; J_z \right\} w_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; r, \theta, \varphi)$$
$$= \left\{ \pm \, q \; ; \; j(j+1) \; ; \; m \right\} w_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; r, \theta, \varphi), \qquad (41)$$

où $\boldsymbol{J} = -i\boldsymbol{r} \times \partial + \boldsymbol{s}/2$ est le moment cinétique total. On démontre facilement que

$$w_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; r, \pi - \theta, \pi + \varphi) \approx w_{jm}^{(\mp)}(q \; ; \; r, \theta, \varphi). \qquad (42)$$

Alors

$$\psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \hat{\psi}_{jm}^{(\mp)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq \psi_{jm}^{(\mp)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t). \qquad (43)$$

Donc, si l'on n'a pas à préciser le signe de la phase, les ondes sphériques $(+q, jm)$ et $(-q, jm)$ sont représentées par une même fonction propre.

Selon les règles d'identification établies au paragraphe précédent, celles pour les solutions (8) sont maintenant les suivantes :

$$CP : \quad E \to -E, \; j \to j, \; m \to \bar{m} \; ;$$
$$T : \quad E \to E, \qquad j \to j, \; m \to \bar{m}.$$

On peut alors établir le schéma suivant :

$$(I) \; \psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (CPT) \; \psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi_{jm}^{(\mp)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \; ; \qquad (44a)$$
$$(T) \; \psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi_{j\bar{m}}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t)$$
$$\simeq (CP) \; \psi_{jm}^{(\pm)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \approx \psi_{j\bar{m}}^{(\mp)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t). \qquad (44b)$$

6. **Conclusion.** — Aux paragraphes précédents, nous avons établi les règles et les schémas complets de l'identification des états propres engendrés par le groupe d'inversion $\mathcal{G}$ pour les ondes planes et les ondes sphériques monochromatiques dans la théorie à quatre composantes ainsi que dans celle à deux composantes du neutrino. La masse propre nulle crée un certain arbitraire dans le choix de la définition de ces ondes. A cause de cela, la conjugaison de charge C devient une invariance de jauge dans la théorie à quatre composantes.

Mais cette invariance de jauge C n'est pas une invariance parfaite, car elle relie non pas deux états propres identiques mais deux ondes planes d'hélicité et de chiralité opposées ou deux ondes sphériques de moment cinétique et de chiralité opposés. Ainsi, sous C,

$$\Psi^{(\pm)(s)(k)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \to \Psi^{(\pm)(\bar{s})(\bar{k})}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t),$$
$$\Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \to \Psi_{j\bar{m}}^{(\pm)(\bar{k})}(q \; ; \; \boldsymbol{r}, t).$$

L'invariance de jauge M, au contraire, est une invariance parfaite (l'invariance γ_5).

Si l'on ne précise pas le signe de la phase dans la définition des ondes planes, neutrino et antineutrino peuvent être identiques dans la théorie à quatre composantes, si l'on ne tient pas compte de l'hélicité et de la chiralité. En fait, remplissant l'hypothèse de Majorana, les ondes planes sont les combinaisons

$$\Psi^{(\pm)(s)(k)}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t) \pm \Psi^{(\pm)(\bar{s})(\bar{k})}(\boldsymbol{p} \; ; \; \boldsymbol{r}, t).$$

En précisant le signe de la phase dans la définition des ondes planes, nous avons conclu, dans un article précédent [1], que les ondes planes en

théorie de Majorana ne sont pas des états propres de l'énergie ni de la quantité de mouvement, ce qui n'est pas le cas si l'on n'a pas à préciser le signe de la phase en cas de masse propre nulle.

De même, les ondes sphériques en théorie de Majorana doivent être les combinaisons

$$\Psi_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \pm \Psi_{jm}^{(\pm)(\bar{k})}(q\,;\,\boldsymbol{r},\,t),$$

qui ne sont pas des états propres de J_z ni de γ_5.

Dans la théorie à deux composantes, qui n'est pas invariante sous C, neutrino et antineutrino se distinguent par leur hélicité opposée ; ils ne sont donc pas identiques. Dans la théorie à quatre composantes, un état propre de l'énergie et de la quantité de mouvement est en général une superposition des deux hélicités opposées, ce qui permet l'identification de l'antineutrino au neutrino selon l'hypothèse de Majorana en supposant une amplitude égale des deux hélicités.

Dans la théorie à quatre composantes, les ondes planes existent aussi, qui sont invariantes par rapport à CP, si l'on ne précise pas le signe de la phase. Elles sont les combinaisons

$$\Psi^{(\pm)(s)(k)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r},\,t) \pm \Psi^{(\pm)(\bar{s})(k)}(-\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r},\,t),$$

qui ne sont pas états propres de la quantité de mouvement. Elles ne peuvent pas définir des états propres d'un neutrino libre. Il ne convient donc pas, en vue de l'identifier au neutrino, de définir l'antineutrino avec CP au lieu de C par rapport au neutrino dans la théorie à quatre composantes.

Grâce à l'arbitraire relatif au choix de la définition des solutions, l'invariance CPT est une invariance parfaite dans le cas de masse propre nulle, car l'opération CPT n'engendre aucun changement d'état propre, comme nous montrent les schémas d'identification (20), (30), (37) et (44) dans la théorie à quatre composantes ainsi que dans celle à deux composantes. Si l'on définissait l'antineutrino avec CPT par rapport au neutrino, ces deux particules seraient toujours identiques. Une telle définition serait triviale, car elle ne nous donne pas d'aspect nouveau des théories du neutrino.

Dans la présente étude sur l'identification des états propres sous le groupe de Lorentz et le groupe d'inversion $\mathcal{G}$, nous n'avons considéré que la théorie de Dirac des particules de spin 1/2. En fait, cette étude et ses conclusions se généralisent facilement à toutes les autres théories des particules, car, comme la théorie de Dirac, elles constituent aussi des représentations du groupe de Lorentz et du groupe d'inversion $\mathcal{G}$. Il est d'ailleurs facile de voir que les règles pour l'identification des états propres doivent être les mêmes dans toutes les théories relativistes des particules.

APPENDICE

Prenons pour $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\sigma}$ et γ_5 les matrices

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{s} \\ \boldsymbol{s} & 0 \end{bmatrix}, \qquad \boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{s} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{s} \end{bmatrix}, \qquad \gamma_5 = \begin{bmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{bmatrix},$$

s_1, s_2, s_3 étant les matrices 2-2 de Pauli. Les fonctions propres $u^{(\pm)(s)(k)}(\pm\,\boldsymbol{p})$ dans les ondes planes monochromatiques du paragraphe 3 prennent alors les expressions normées suivantes : $(p_3 > 0)$

$$u^{(+)(+1)(+1)}(\boldsymbol{p}) = u^{(-)(+1)(+1)}(-\boldsymbol{p}) = \frac{1}{2\sqrt{p(p+p_3)}}\begin{bmatrix} p+p_3 \\ p_1+ip_2 \\ p+p_3 \\ p_1+ip_2 \end{bmatrix},$$

$$u^{(+)(-1)(-1)}(\boldsymbol{p}) = u^{(-)(-1)(-1)}(-\boldsymbol{p}) = \frac{1}{2\sqrt{p(p+p_3)}}\begin{bmatrix} -(p_1-ip_2) \\ p+p_3 \\ p_1-ip_2 \\ -(p+p_3) \end{bmatrix},$$

$$u^{(-)(+1)(-1)}(\boldsymbol{p}) = u^{(+)(+1)(-1)}(-\boldsymbol{p}) = \frac{1}{2\sqrt{p(p+p_3)}}\begin{bmatrix} -(p+p_3) \\ -(p_1+ip_2) \\ p+p_3 \\ p_1+ip_2 \end{bmatrix},$$

$$u^{(-)(-1)(+1)}(\boldsymbol{p}) = u^{(+)(-1)(+1)}(-\boldsymbol{p}) = \frac{1}{2\sqrt{p(p+p_3)}}\begin{bmatrix} -(p_1-ip_2) \\ p+p_3 \\ -(p_1-ip_2) \\ p+p_3 \end{bmatrix}.$$

Puis, dans la théorie à deux composantes (§ 5),

$$v^{(+)(+1)}(\boldsymbol{p}) = v^{(-)(+1)}(-\boldsymbol{p}) = \frac{1}{\sqrt{2p(p+p_3)}}\begin{bmatrix} p+p_3 \\ p_1+ip_2 \end{bmatrix},$$

$$v^{(-)(-1)}(\boldsymbol{p}) = v^{(+)(-1)}(-\boldsymbol{p}) = \frac{1}{\sqrt{2p(p+p_3)}}\begin{bmatrix} -(p_1-ip_2) \\ p+p_3 \end{bmatrix}.$$

Dans les ondes sphériques du paragraphe 4, les fonctions spatiales sont, à une constante de normalisation près,

$$\mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;r,\theta,\varphi) = \begin{vmatrix} \left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_{j+1}(qr)\sqrt{\frac{j+1-m}{2(j+1)}}\,Y_{j+1/2}^{m-1/2}(\theta,\varphi) \pm ki\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_j(qr)\sqrt{\frac{j-m}{2j}}\,Y_{j-1/2}^{m-1/2}(\theta,\varphi) \\ -\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_{j+1}(qr)\sqrt{\frac{j+1+m}{2(j+1)}}\,Y_{j+1/2}^{m+1/2}(\theta,\varphi) \pm ki\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_j(qr)\sqrt{\frac{j-m}{2j}}\,Y_{j-1/2}^{m+1/2}(\theta,\varphi) \\ \pm i\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_j(qr)\sqrt{\frac{j+m}{2j}}\,Y_{j-1/2}^{m-1/2}(\theta,\varphi) + k\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_{j+1}(qr)\sqrt{\frac{j+1-m}{2(j+1)}}\,Y_{j+1/2}^{m-1/2}(\theta,\varphi) \\ \pm i\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_j(qr)\sqrt{\frac{j-m}{2j}}\,Y_{j-1/2}^{m+1/2}(\theta,\varphi) - k\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_{j+1}(qr)\sqrt{\frac{j+1-m}{2(j+1)}}\,Y_{j+1/2}^{m+1/2}(\theta,\varphi) \end{vmatrix}.$$

Ici $J_j(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre impair, et $Y_{j\pm 1/2}^{m\pm 1/2}(\theta,\varphi)$ les fonctions sphériques.

Dans la théorie à deux composantes, les fonctions spatiales des ondes sphériques (§ 5) sont

$$w_{jm}^{(\pm)}(q\,;\,r,\theta,\varphi) = \begin{vmatrix} \left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_{j+1}(qr)\sqrt{\frac{j+1-m}{2(j+1)}}\,Y_{j+1/2}^{m-1/2}(\theta,\varphi) \pm i\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_j(qr)\sqrt{\frac{j+m}{2j}}\,Y_{j-1/2}^{m-1/2}(\theta,\varphi) \\ -\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_{j+1}(qr)\sqrt{\frac{j+1+m}{2(j+1)}}\,Y_{j+1/2}^{m+1/2}(\theta,\varphi) \pm i\left(\frac{q}{2r}\right)^{1/2} J_j(qr)\sqrt{\frac{j-m}{2j}}\,Y_{j-1/2}^{m+1/2}(\theta,\varphi) \end{vmatrix}.$$

On sait que

$$Y_{j\pm 1/2}^{m\pm 1/2}(\pi-\theta,\pi+\varphi) = (-1)^{j\pm 1/2}\,Y_{j\pm 1/2}^{m\pm 1/2}(\theta,\varphi),$$

donc

$$\mathfrak{U}_{jm}^{(\pm)(k)}(q\,;\,r,\pi-\theta,\pi+\varphi) = (-1)^{j+1/2}\,\mathfrak{U}_{jm}^{(\mp)(k)}(q\,;\,r,\theta,\varphi),$$

$$w_{jm}^{(\pm)}(q\,;\,r,\pi-\theta,\pi+\varphi) = (-1)^{j+1/2}\,w_{jm}^{(\mp)}(q\,;\,r,\theta,\varphi).$$

Manuscrit reçu le 15 décembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 597.

[2] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 933.

EFFETS MAGNÉTOÉLECTRIQUES ET THERMOMAGNÉTOÉLECTRIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS. II.

Par L. GODEFROY et J. TAVERNIER,

Laboratoire Central des Industries Électriques à Fontenay-aux-Roses.

Résumé. — Les résultats de l'article référé comme I sont utilisés pour calculer les tenseurs de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique dans le cas général d'un cristal possédant la symétrie cubique. On montre que les effets magnétoélectriques et thermomagnétoélectriques sont insuffisants pour permettre la détermination de la structure de bande d'un cristal à symétrie cubique.

Abstract. — The results of the previous paper (I) are used to calculate the conductivity and thermoelectric power tensors in the general case of a crystal of cubic symmetry. It is shown that measurements of the magnetoelectric and thermomagnetoelectric effects are not sufficient to establish the band structure of a cubic crystal.

I. **Introduction.** — Dans un article précédent[1], nous avons calculé la contribution des porteurs localisés dans une « vallée » de l'espace réciproque à la densité de courant électrique $\boldsymbol{J}$ en présence d'un champ électrique $\boldsymbol{E}$ et d'un champ magnétique $\boldsymbol{H}$. Ce premier résultat nous a permis d'évaluer la densité de courant électrique pour des modèles simples, savoir : modèle « S » et modèle « G ». Ensuite nous avons calculé la contribution des porteurs d'une « vallée » unique au flux d'énergie isotherme. En utilisant ce résultat, nous avons déterminé le tenseur pouvoir thermoélectrique $\overset{\rightleftarrows}{Q}(\boldsymbol{H})$ pour des modèles simples, savoir : modèle isotrope et modèle « S ».

Nous nous proposons dans le présent article de calculer la densité de courant électrique $\boldsymbol{J}$ et le tenseur pouvoir thermoélectrique $\overset{\rightrightarrows}{Q}(\boldsymbol{H})$ dans le cas d'un cristal de symétrie cubique quelle que soit la répartition des vallées.

Nous utiliserons les notations définies dans l'article I.

La discussion des résultats ainsi obtenus nous permet de déterminer les paramètres définissant la structure de bande, accessibles par la mesure des effets magnétoélectriques et thermomagnétoélectriques.

Nous montrons qu'en toute rigueur, nous ne pouvons pas définir totalement la structure de bande à partir des résultats précédents, bien que certaines approximations que nous préciserons permettent d'aboutir à des résultats intéressants.

Pour effectuer nos calculs, nous supposons que le cristal considéré possède V vallées distinctes. Ce nombre V doit tenir compte du fait que les vallées peuvent se trouver en limite de la première zone de Brillouin. Par exemple, V prend les valeurs suivantes :

dans le modèle du germanium : $V = 4$,

dans le modèle du silicium : $V = 6$,

dans un cristal tout à fait quelconque : $V = 48$ ou 24.

Le courant $\boldsymbol{J}$ cherché s'obtient à partir du courant fourni par les porteurs d'une vallée en sommant les contributions des différentes vallées :

$$\boldsymbol{J} = \sum_V \boldsymbol{j}$$

la somme $\sum_V$ doit être étendue aux V vallées distinctes.

Si V est inférieur au nombre total des symétries du cube, soit 48, chaque vallée sera dégénérée d'ordre $48/V$ et par suite, nous pouvons calculer $\boldsymbol{J}$ sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{J} = (V/48) \sum \boldsymbol{j}$$

la somme Σ étant étendue aux quarante-huit vallées que l'on déduit de l'une d'entre elles par application des symétries du cube. Nous considérerons le groupe G des 48 symétries du cube comme produit des deux sous-groupes

$$\mathcal{H} = (1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_i\,\sigma_j, \sigma_1\,\sigma_2\,\sigma_3)$$

et

$$\mathcal{K} = (1, C_3, C^2)\,(1, \Sigma)$$

dans lesquels les éléments sont les suivants :

σ_i : symétrie par rapport au plan $x_i = 0$,

C_3 : rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe ternaire (111),

Σ : symétrie par rapport au plan $x_1 - x_2 = 0$.

Les axes de coordonnées x^i sont choisis suivant les arêtes de la maille.

(1) Article I, *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 249.

Notons dès maintenant quelques propriétés simples des deux sous-groupes $\mathcal{H}$ et $\mathcal{K}$: le sous-groupe $\mathcal{H}$ est commutatif, chaque élément égale son inverse et il n'est constitué que des quatre éléments $(1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ et de leurs opposés $(-1, -\sigma_1, -\sigma_2, -\sigma_3)$.

En effet, on a :

$$\sigma_i \sigma_j = -\sigma_k \text{ où } (i, j, k) = \text{permutation de } (1, 2, 3)$$

et

$$\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 = -1.$$

Le sous-groupe $\mathcal{K}$ produit des deux sous-groupes $\mathcal{K}_1 = (1, C_3, C_3^2)$ et $\mathcal{K}_2 = (1, \Sigma)$ possède 6 éléments distincts. Il est isomorphe au groupe des permutations des trois chiffres (1.2.3).

L'utilisation du sous-groupe $\mathcal{K}$ sera simple si l'on remarque que :

$$C_3^{-1} = C_3^2 \quad \text{et} \quad \Sigma^{-1} = \Sigma.$$

II. **Calcul du vecteur densité de courant.** — Nous avons montré que pour une vallée le courant est :

$$\boldsymbol{J} = n < \tau > \overset{\rightrightarrows}{\alpha} \boldsymbol{E} + n < \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} > \frac{1}{P} \left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}^{-1} \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E} \right)$$

$$+ n < \frac{\tau^3}{1 + \omega_c^2 \tau^2} > \left[\frac{1}{P} \boldsymbol{H}(\boldsymbol{HE}) - \omega_c^2 \overset{\rightrightarrows}{\alpha} \boldsymbol{E} \right]$$

où n est le nombre d'électrons dans la vallée considérée.

$\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$: un tenseur du second ordre tel que l'énergie $\mathcal{E}$ d'un électron s'écrive

$$2\mathcal{E} = \overset{\rightrightarrows}{\alpha} \boldsymbol{k}.\boldsymbol{k}.$$

Rapportée aux axes des ellipsoïdes représentant les surfaces d'énergie constante, la matrice $\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$ s'écrit par définition :

$$\overset{\rightrightarrows}{\alpha} = \begin{vmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3} \end{vmatrix}$$

où m_1, m_2, m_3 sont les masses effectives principales.

$$P = \det \left| \overset{\rightrightarrows}{\alpha}^{-1} \right| = m_1 m_2 m_3$$

et $\omega_c^2 = \frac{1}{P} \left(\boldsymbol{H} . \overset{\rightrightarrows}{\alpha}^{-1} \boldsymbol{H} \right)$ est le carré de la pulsation cyclotron.

Pour évaluer $\boldsymbol{J}$, nous calculons successivement les termes d'ordre zéro, un et deux en $\boldsymbol{H}$.

a) Terme d'ordre 0. — Nous appelons A la matrice équivalente à $\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$ dans les axes du cube, et nous posons $B = A^{-1}$.

Le courant cherché est :

$$\boldsymbol{J}_0 = (V/48)\, n < \tau > \left(\sum_{S \in G} S^{-1} A S \right) \boldsymbol{E}.$$

En utilisant le résultat selon lequel tout tenseur du second ordre possédant les symétries du cube doit être proportionnel au tenseur unité, il nous suffit pour évaluer $\left(\sum_{S \in G} S^{-1} A S \right)$ de calculer l'un des éléments diagonaux.

Commençons par calculer la contribution du sous-groupe $\mathcal{K}_1 = (1, C_3, C_3^2)$. En remarquant que l'effet de C_3 sur une matrice quelconque revient à permuter circulairement l'ordre des indices, on trouve que :

$$\sum_{S \in \mathcal{K}_1} S^{-1} A S = \operatorname{Tr} A = \operatorname{Tr} \overset{\rightrightarrows}{\alpha}.$$

La somme cherchée s'écrit alors :

$$\sum_{T \in \mathcal{H}\mathcal{K}_2} T^{-1} \left(\sum_{S \in \mathcal{K}_1} S^{-1} A S \right) T.$$

La quantité $\operatorname{Tr} A$ étant invariante par rapport aux opérations $T \in \mathcal{H} + \mathcal{K}$ (au nombre de 16), la somme cherchée s'écrit :

$$\sum_{S \in G} S^{-1} A S = 16 \operatorname{Tr}. \overset{=}{\alpha}.$$

Finalement, le terme d'ordre zéro s'écrit :

$$\boldsymbol{J}_0 = \frac{V}{3} n < \tau > \left(\operatorname{Tr} \overset{\rightrightarrows}{\alpha} \right) \boldsymbol{E}.$$

b) Terme d'ordre 1. — Nous devons calculer :

$$\boldsymbol{J}_1 = \frac{V}{48} \frac{n}{P} \sum < \frac{\tau}{1 + \omega_c^2(S) \tau^2} > S^{-1} B S \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}$$

où

$$\omega_c^2(S) = \frac{1}{P} (\boldsymbol{H} . S^{-1} B S \boldsymbol{H}).$$

Si nous nous limitons dans $\boldsymbol{J}$ aux termes du second ordre en $\boldsymbol{H}$, l'expression ci-dessus de $\boldsymbol{J}_1$ peut s'écrire :

$$\boldsymbol{J}_1 = \frac{V}{48} \frac{n < \tau^2 >}{P} \left[\sum_{S \in G} (S^{-1} B S) \right] \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}.$$

Le résultat précédent nous permet d'écrire immédiatement

$$\boldsymbol{J}_1 = \frac{V}{3} \frac{n}{P} < \tau^2 > \left(\operatorname{Tr} \overset{\rightrightarrows}{\alpha}^{-1} \right) \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}.$$

c) Terme d'ordre 2. — Le terme du second ordre en $\boldsymbol{H}$ dans l'expression du courant $\boldsymbol{J}$ est donné par :

$$\boldsymbol{J}_2 = \frac{V}{48} \frac{n}{P} \sum_{S \in G} < \tau^3 > [\boldsymbol{H}(\boldsymbol{H}.\boldsymbol{E}) - (\boldsymbol{H}.S^{-1} B S \boldsymbol{H})\, S^{-1} A S \boldsymbol{E}]$$

soit :

$$J_2 = \frac{Vn}{P} < \tau^3 > \boldsymbol{H}(\boldsymbol{H}.\boldsymbol{E}) - \frac{Vn}{48P} \sum_{S \in G} (\boldsymbol{H}.S^{-1}\,BS\,\boldsymbol{H})\,S^{-1}\,AS\,\boldsymbol{E}$$

Il nous faut donc évaluer la somme :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{S \in G} (\boldsymbol{H}.S^{-1}\,BS\,\boldsymbol{H})\,S^{-1}\,AS\,\boldsymbol{E}.$$

Le groupe G étant un groupe de transformations orthogonales :

$$S^{-1} = S^0$$

où S^0 est la matrice transposée de S.

Le vecteur $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ peut alors s'écrire :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{S \in G} (\boldsymbol{H}.S^0\,BS\,\boldsymbol{H})\,S^{-1}\,AS\,\boldsymbol{E} = \sum_{S \in G} S^{-1}(S\boldsymbol{H}.B\,S\boldsymbol{H})\,AS\,\boldsymbol{E}.$$

Si nous définissons le vecteur $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ par la relation :

$$\boldsymbol{U}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = (\boldsymbol{H}.B\,\boldsymbol{H})\,A\boldsymbol{E}$$

le vecteur $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ s'exprimera par :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{S \in G} S^{-1}\,\boldsymbol{U}(S\boldsymbol{H}, S\boldsymbol{E}).$$

Nous commencerons par calculer le vecteur $\boldsymbol{W}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ défini par :

$$\boldsymbol{W}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{\sigma \in \mathcal{H}} \sigma^{-1}\,\boldsymbol{U}(\sigma\boldsymbol{H}, \sigma\boldsymbol{E}) = \sum_{\sigma \in \mathcal{H}} \sigma\boldsymbol{U}(\sigma\boldsymbol{H}, \sigma\boldsymbol{E})$$

puis $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ sera donné par la somme :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{C \in \mathcal{K}} C^{-1}\,\boldsymbol{W}(C\boldsymbol{H}, C\boldsymbol{E}).$$

Nous montrons en annexe I que :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \mu\boldsymbol{H}(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H}) + (\rho - \nu)\,\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}^2 + (3\nu - \mu - \rho)\,\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})$$

où nous posons :

$$\mu = 16 \sum_{i \neq j} Aij\,Bij$$

$$\rho = 8\,\mathrm{Tr}\,A.\mathrm{Tr}\,B = 8\,\mathrm{Tr}\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,.\mathrm{Tr}\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}{}^{-1}$$

$$\nu = 8 \sum_i Aii\,Bii$$

$\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})$ étant un vecteur qui dans les axes du cube a pour composantes $E_1\,H_1^2$, $E_2\,H_2^2$, $E_3\,H_3^2$.

Aij et Bij sont respectivement les éléments des matrices A et B.

En utilisant la symétrie des matrices A et B nous pouvons écrire que :

$$\mu + 2\nu = 16 \sum_{i,j} Aij\,Bij = 16 \sum_{i,j} Aij\,Bji = 48.$$

Cette relation nous permet de donner une expression de $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ ne dépendant plus que des deux paramètres ρ et ν :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = (48 - 2\nu)\,\boldsymbol{H}(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H}) + (\rho - \nu)\,\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}^2 + (5\nu - \rho - 48)\,\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H}).$$

Finalement le terme du second ordre en $\boldsymbol{H}$ s'écrit :

$$J_2 = \frac{Vn}{48P} < \tau^3 > [2\nu\,\boldsymbol{H}(\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}.) + (\nu - \rho)\,\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}^2 + (48 + \rho - 5\nu)\,\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})].$$

Si nous remarquons que dans le cristal le nombre total d'électrons de conduction est $N = Vn$, l'expression définitive du vecteur densité de courant est :

$$\boldsymbol{J} = \frac{N}{3} < \tau > \left(\mathrm{Tr}\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\right)\boldsymbol{E} + \frac{N}{3P} < \tau^2 > \left(\mathrm{Tr}\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}{}^{-1}\right)\boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E} + \frac{N}{48P} < \tau^3 > [2\nu\,\boldsymbol{H}(\boldsymbol{H}.\boldsymbol{E}) + (\nu - \rho)\,\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}^2 + (48 + \rho - 5\nu)\,\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})].$$

III. **Effets thermomagnétoélectriques.**

— Nous calculons le tenseur « pouvoir thermoélectrique » à partir de sa définition donnée dans l'article (I) :

$$\overset{\rightrightarrows}{\mathrm{Q}}(\boldsymbol{H}) = -\frac{\overset{\rightrightarrows}{\sigma}{}^{-1}(\boldsymbol{H}) \sum \overset{\rightrightarrows}{\mathrm{K}}_i(-\boldsymbol{H})}{T} - \frac{\bar{\mu}}{eT}\overset{\rightrightarrows}{1}$$

où $\overset{\rightrightarrows}{\sigma}(\boldsymbol{H})$: est le tenseur de conductivité électrique en présence du champ magnétique $\boldsymbol{H}$.

$\overset{\rightrightarrows}{\mathrm{K}}_i(\boldsymbol{H})$: le tenseur du second ordre liant le flux d'énergie isotherme au champ électrique, pour les porteurs de la $i^{\text{ème}}$ vallée.

$\bar{\mu}$: le potentiel électrochimique.

Le tenseur $\overset{\rightrightarrows}{\sigma}{}^{-1}(\boldsymbol{H})$ s'évalue aisément en utilisant la formule d'inversion valable au second ordre en $\boldsymbol{H}$ démontrée dans l'article I. On obtient le résultat sous la forme :

$$\boldsymbol{E} = \sigma^{-1}(\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{J} = \rho_0\,\boldsymbol{J} + \rho_1\,\boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{J} + \rho_2[L(\boldsymbol{J}.\boldsymbol{H}.)\,\boldsymbol{H} + M\boldsymbol{J}\boldsymbol{H}^2 + N\boldsymbol{T}(\boldsymbol{J}, \boldsymbol{H})]$$

où $\boldsymbol{T}(\boldsymbol{J}, \boldsymbol{H})$ est un vecteur dont la $i^{\text{ème}}$ composante est dans les axes du cube $J_i\,H_i^2$

et

$$\rho_0 = \frac{3}{N < \tau > \mathrm{Tr}\,\alpha}$$

$$L = 2\nu - \frac{16}{P} \frac{< \tau^2 >^2}{< \tau > < \tau^3 >} \frac{(\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1})^2}{\mathrm{Tr}\,\alpha}$$

$$\rho_1 = -\frac{3 < \tau^2 > \mathrm{Tr}\,\alpha^{-1}}{NP < \tau >^2 (\mathrm{Tr}\,\alpha)^2}$$

$$M = \nu - \rho + \frac{16}{P} \frac{< \tau^2 >^2}{< \tau > < \tau^3 >} \frac{(\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1})^2}{\mathrm{Tr}\,\alpha}$$

$$\rho_2 = -\frac{3}{16} \frac{< \tau^3 >}{NP < \tau >^2 (\mathrm{Tr}\,\alpha)^2}$$

$$N = 48 + \rho - 5\nu.$$

Nous avons calculé (article I) que pour une vallée :

$$\boldsymbol{W} = \overset{\rightrightarrows}{\mathrm{K}}(\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{E} = -\,nkT \left\{ < \tau\varepsilon > \overset{\rightrightarrows}{\alpha} \boldsymbol{E} + < \frac{\tau^2 \varepsilon}{1 + \omega_c^2 \tau^2} > \frac{1}{P} \left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}^{-1} \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}\right) + < \frac{\tau^3 \varepsilon}{1 + \omega_c^2 \tau^2} > \left[\frac{1}{P} \boldsymbol{H}(\boldsymbol{H}.\boldsymbol{E}) - \omega_c^2 \overset{\rightrightarrows}{\alpha} \boldsymbol{E}\right] \right\}.$$

Le tenseur $\overset{\rightrightarrows}{\mathrm{K}}(\boldsymbol{H})$ étant formellement identique au tenseur $\overset{\rightrightarrows}{\sigma}(\boldsymbol{H})$, la somme $\Sigma\, K_i(-\boldsymbol{H})$ étendue aux 48 vallées se déduit immédiatement du calcul précédant sous la forme :

$$-\Sigma\, \mathrm{K}_i(-\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{V} = NkT \left\{ \frac{\mathrm{Tr}\,\alpha}{3} < \tau\varepsilon > \boldsymbol{V} - \frac{\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1}}{3P} < \tau^2 \varepsilon > (\boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{V}) + \frac{< \tau^3 \varepsilon >}{P} [2\nu \boldsymbol{H}(\boldsymbol{V}.\boldsymbol{H}) + (\nu - \rho)\, \boldsymbol{V} H^2 + (48 + \rho - 5\nu)\, \boldsymbol{T}(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{H})] \right\}$$

où $\boldsymbol{V}$ est un vecteur quelconque.

Rappelons que ce résultat n'est valable qu'au second ordre en $\boldsymbol{H}$.

Connaissant les tenseurs $\overset{\rightrightarrows}{\sigma}^{-1}(\boldsymbol{H})$ et $\Sigma\, \overset{\rightrightarrows}{K}_i(-\boldsymbol{H})$ nous pouvons calculer facilement le tenseur « pouvoir thermoélectrique » $\overset{\rightrightarrows}{\mathrm{Q}}(\boldsymbol{H})$ sous la forme :

$$\overset{\rightrightarrows}{\mathrm{Q}}(\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{V} = \left(Q_0 - \frac{\bar{\mu}}{eT}\right) \boldsymbol{V} + Q_1 \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{V} + L' \boldsymbol{H}(\boldsymbol{H}.\boldsymbol{V}) + M' H^2 \boldsymbol{V} + N' \boldsymbol{T}(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{H})$$

où (en unités c. g. s.) :

$$Q_0 = \frac{k}{e} \frac{< \tau\varepsilon >}{< \tau >}$$

$$Q_1 = -\frac{k}{e} \frac{1}{P} \frac{\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1}}{\mathrm{Tr}\,\alpha} \left[\frac{< \tau^2 \varepsilon >}{< \tau >} + \frac{< \tau^2 > < \tau\varepsilon >}{< \tau >^2}\right]$$

$$L' = \frac{k}{e} \frac{1}{P} \frac{1}{\mathrm{Tr}\,\alpha} \left[\frac{\nu}{8} f(\tau) + \frac{(\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1})^2}{P\,\mathrm{Tr}\,\alpha} g(\tau)\right]$$

$$M' = \frac{k}{e} \frac{1}{P} \frac{1}{\mathrm{Tr}\,\alpha} \left[\frac{\nu - \rho}{16} f(\tau) - \frac{(\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1})^2}{P\,\mathrm{Tr}\,\alpha} g(\tau)\right]$$

$$N' = \frac{k}{e} \frac{1}{P} \frac{1}{\mathrm{Tr}\,\alpha} \frac{48 + \rho - 5\nu}{16} f(\tau)$$

$f(\tau)$ et $g(\tau)$ étant deux fonctions assez complexes du paramètre τ définies par :

$$f(\tau) = \frac{< \tau^3 \varepsilon >}{< \tau >} - \frac{< \tau\varepsilon > < \tau^3 >}{< \tau >^2}$$

$$g(\tau) = \frac{< \tau^2 >}{< \tau >^2} \left\{ < \tau^2 \varepsilon > + \frac{< \tau^3 > < \tau\varepsilon >}{< \tau >} \right\}.$$

D'autre part, notons que le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ sera fonction de la densité d'états de la bande à laquelle appartiennent les porteurs considérés ainsi que de la densité de porteurs et de la statistique utilisée. Par exemple, pour un semi-conducteur de type n non dégénéré (statistique de Maxwell-Boltzmann), nous avons :

$$\bar{\mu} = kT \log (N/M_c)$$

où N est la densité d'électrons de conduction et M_c le nombre d'états de la bande de conduction

$$M_c = 2 \left(\frac{2\pi\, kT}{h^2}\right)^{3/2} (m_1 m_2 m_3)^{1/2}\, V.$$

IV. **Interprétation des résultats précédents.** — Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que le tenseur de conductivité électrique $\overset{\rightrightarrows}{\sigma}$ et le tenseur pouvoir thermoélectrique $\overset{\rightrightarrows}{\mathrm{Q}}$ s'exprimaient à l'aide des quantités suivantes :

$$\mathrm{Tr}\,\alpha, \ \mathrm{Tr}\,\alpha^{-1}, \ \nu = 8 \sum_i A ii\, B ii. \ \rho = 8\, \mathrm{Tr}\,\alpha\, \mathrm{Tr}\,\alpha^{-1}.$$

Nous nous proposons maintenant de rattacher explicitement ces quantités aux paramètres qui définissent la forme des vallées et leur position dans les axes du cube.

Par définition α est une matrice diagonale dont les éléments sont les inverses des trois masses effectives principales $m_1\, m_2\, m_3$. On a donc :

$$\mathrm{Tr}\,\alpha = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}$$

$$\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1} = m_1 + m_2 + m_3$$

$$\rho = 8 \left[3 + \frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} + \frac{m_1}{m_3} + \frac{m_3}{m_1} + \frac{m_2}{m_3} + \frac{m_3}{m_2}\right].$$

Pour des raisons de simplicité nous poserons :

$$2\mu_1 = \frac{m_2}{m_3} + \frac{m_3}{m_2} \qquad 2\mu_2 = \frac{m_3}{m_1} + \frac{m_1}{m_3} \qquad 2\mu_3 = \frac{m_2}{m_1} + \frac{m_1}{m_2}.$$

Ces quantités μ_i ne dépendent que des rapports des masses effectives principales entre elles. Ce sont des nombres qui définissent la « forme » des vallées d'énergie à une similitude près. Ils ne sont pas indépendants et vérifient la relation suivante :

$$2\mu_1 \mu_2 \mu_3 - (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2) + 1 = 0.$$

Le cas isotrope pour lequel les vallées sont sphériques correspond à $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1$.

A l'aide de ces notations :

$$\rho = 8(3 + 2 \sum \mu_i).$$

Le calcul de ν fait intervenir explicitement les matrices A et B, précisons-les. Considérons une vallée arbitraire, il existe une transformation orthogonale S qui permet de passer des axes du cristal aux axes principaux de cette vallée. Si l'on connaît S on peut déduire l'orientation de la vallée considérée, puis, par le jeu des opérations conservant la symétrie du cube, l'ensemble des 48 vallées.

La matrice S représente une transformation orthogonale, elle doit donc vérifier la relation :

$$S^0 = S^{-1}$$

où S^0 est la matrice transposée de S, c'est-à-dire que ses éléments s^0_{ij} sont liés à ceux de la matrice S par la relation

$$s^0_{ij} = s_{ji}.$$

Par définition, on a : $A = S^0 \vec{\alpha} S, B = S^0 \vec{\alpha}^{-1} S$, c'est-à-dire :

$$A_{ij} = \sum_{k,l} s^0_{ik} \frac{1}{m_k} \delta_{kl} s_{lj} = \sum_k \frac{1}{m_k} s_{ki} s_{kj}$$

$$B_{ij} = \sum_{k,l} s^0_{ik} m_k \delta_{kl} s_{lj} = \sum_l m_l s_{li} s_{lj}.$$

On vérifie les propriétés de symétrie de A et B :

$$A_{ij} = A_{ji} \qquad B_{ij} = B_{ji}.$$

Calculons ν :

$$\nu = 8 \sum_i A_{ii} B_{ii} = 8 \sum_{i,k,l} \frac{m_l}{m_k} s^2_{ki} s^2_{li}$$

$$- 8 \sum_{i,k} s^4_{ki} + 8 \sum_{k<l} \left(\frac{m_l}{m_k} + \frac{m_k}{m_l}\right) \left(\sum_i s^2_{ki} s^2_{li}\right).$$

Posons :

$$\gamma_j = \sum_i s^2_{ki} s^2_{li}$$

où j, k, l représentent des nombres tous différents, égaux à 1, 2 ou 3. En remarquant que les relations d'orthogonalité permettent d'écrire

$$\sum_{i,k} s^4_{ki} + 2 \sum_j \gamma_j = 3$$

il vient :

$$\nu = 8\left(3 - 2 \sum_j \gamma_j\right) + 16 \sum_j \mu_j \gamma_j$$

$$= 24 + 16 \sum (\mu_j - 1) \gamma_j.$$

Les paramètres γ_i que nous venons de définir sont ceux que nous utiliserons pour caractériser la « position » des différentes vallées. En effet, si l'on se donne arbitrairement trois nombres γ_i on peut essayer d'en déduire la matrice S ; le problème est soluble et présente en général 48 solutions distinctes qui se déduisent l'une de l'autre par les opérations de symétrie du cube.

La connaissance des γ_i et des μ_i est donc équivalente à la connaissance de la position et de la forme des vallées. Pour obtenir la structure complète, il faut ajouter à ces paramètres sans dimension, une des trois masses effectives principales m_i (ou leur moyenne géométrique $m = (m_1 m_2 m_3)^{1/3}$).

En regroupant les résultats précédents, nous écrivons le courant $\boldsymbol{J}$ sous la forme

$$\boldsymbol{J} = \sigma_0 \boldsymbol{E} + \sigma_1 \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E} + L(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H})\boldsymbol{H} + M\boldsymbol{E}H^2 + N\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E},\boldsymbol{H})$$

avec (en unités c. g. s.) :

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2}{3} < \tau > \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right)$$

$$\sigma_1 = \frac{Ne^3}{3c} < \tau^2 > \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3}$$

$$L = \frac{Ne^4}{3c^2} < \tau^3 > \frac{1}{m_1 m_2 m_3} \left[3 + 2 \sum_i (\mu_i - 1) \gamma_i\right]$$

$$M = \frac{Ne^4}{3c^2} < \tau^3 > \frac{1}{m_1 m_2 m_3} \left[\sum (\mu_i - 1) \gamma_i - \sum \mu_i\right]$$

$$N = \frac{Ne^4}{3c^2} < \tau^3 > \frac{1}{m_1 m_2 m_3} \left[\sum \mu_i - 5 \sum (\mu_i - 1) \gamma_i - 3\right].$$

Nous poserons en outre

$$\sigma_2 = \frac{2L + M + N}{3} = \frac{N < \tau^3 > e^4}{3c^2} \frac{1}{m_1 m_2 m_3}.$$

De même, pour le pouvoir thermoélectrique

$$\vec{Q}(\boldsymbol{H}) \boldsymbol{V} = \left(Q_0 - \frac{\bar{\mu}}{kT}\right) \boldsymbol{V} + Q_1 \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{V}$$

$$+ L'\boldsymbol{H}(\boldsymbol{H}.\boldsymbol{V}) + M'\boldsymbol{V}H^2 + N'\boldsymbol{T}(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{H})$$

avec (en unités c. g. s.) :

$$Q_0 = \frac{k}{e} \frac{< \tau \varepsilon >}{< \tau >}$$

$$Q_1 = -\frac{k}{e} \left[\frac{< \tau^2 \varepsilon >}{< \tau >} + \frac{< \tau^2 > < \tau \varepsilon >}{< \tau >^2}\right] \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 + m_2 m_3 + m_3 m_1}$$

$$L' = \frac{k}{e} \left[(3 + 2 \sum (\mu_i - 1) \gamma_i) f(\tau) + \frac{(m_1 + m_2 + m_3)^2}{m_1 m_2 + m_2 m_3 + m_3 m_1} g(\tau)\right] A$$

$$M' = \frac{k}{e} \left[(\sum (\mu_i - 1) \gamma_i - \sum \mu_i) f(\tau) - \frac{(m_1 + m_2 + m_3)^2}{m_1 m_2 + m_2 m_3 + m_3 m_1} g(\tau)\right] A$$

$$N' = \frac{k}{e} \left[\sum \mu_i - 5 \sum (\mu_i - 1) \gamma_i - 3\right] f(\tau) A$$

$$A = \frac{1}{m_1 m_2 + m_2 m_3 + m_3 m_1}$$

où les fonctions $f(\tau)$ et $g(\tau)$ ont été définies précédemment, k, e, c, sont respectivement la constante de Boltzmann, la charge de l'électron et la vitesse de la lumière.

V. **Discussion.** — Nous allons maintenant discuter les résultats précédents en nous attachant au point de vue suivant : la connaissance des effets magnétoélectriques et thermomagnétoélectriques d'un cristal cubique, permet-elle d'atteindre la structure de bande de ce cristal ?

Nous supposons donc que les résultats expérimentaux nous ont permis de déterminer les coefficients $\sigma_0\ \sigma_1\ L M N\ Q_0\ Q_1\ L' M' N'$ et nous essayons d'en déduire les inconnues N, $\tau(\mathcal{E})$, m_1, m_2, m_3, $\gamma_1\ \gamma_2\ \gamma_3$. Nous tiendrons compte du fait que les effets que l'on mesure sont d'autant plus faibles et plus difficiles à évaluer que l'ordre en H est plus élevé et que les mesures thermiques sont moins précises que les mesures électriques.

La première difficulté provient de la présence de la fonction $\tau(\mathcal{E})$ qui apparaît par des valeurs moyennes diverses.

Il est *a priori* impossible de déterminer quoi que ce soit si l'on ne se fixe pas un modèle pour cette fonction. Nous prendrons $\tau = \tau_0\ \mathcal{E}^r$ ce qui correspond à des lois que l'on obtient théoriquement quand on étudie le « scattering » des porteurs. La valeur de r dépend du processus de « scattering » ; ces valeurs sont généralement des entiers ou semi-entiers compris entre $-1/2$ et $3/2$. Avec cette hypothèse, les différentes valeurs moyennes de τ se réduisent au produit d'une fonction connue de r par une certaine puissance de τ_0.

Remarquons ensuite que les paramètres γ_i ne figurent que par la combinaison $\Sigma(\mu_i - 1)\ \gamma_i$. Même si l'on arrive à déterminer les μ_i nous n'obtiendrons qu'une relation linéaire entre les 3 paramètres indépendants γ_i ; il est donc impossible de déterminer rigoureusement la position des vallées dans le zone de Brillouin. Cette relation permettra cependant de rejeter les modèles pour lesquels elle n'est pas vérifiée, ce qui limite le nombre des essais que l'on est en droit de tenter.

La connaissance des trois paramètres L, M, N, nous permet d'évaluer $\Sigma(\mu_i - 1)\ \gamma_i$ et $\Sigma\mu_i$.

En effet, on a :

$$\Sigma\mu_i = -\frac{3}{2}\frac{L + 3M + N}{2L + M + N}$$

$$\Sigma(\mu_i - 1)\gamma_i = -\frac{3}{2}\frac{L + M + N}{2L + M + N}.$$

Ce sont les seules relations que l'on peut obtenir sans faire d'hypothèses supplémentaires.

Pour continuer nous procéderons ainsi : nous commençons par fixer r, il est alors possible de calculer les diverses valeurs moyennes de τ et nous montrerons que l'on peut déduire N, m_1, m_2, m_3 et τ_0, à partir des quantités $\sigma_0\ \sigma_1\ L M N$ et $Q_0 - \bar{\mu}/kT$. Pour tester la validité de l'hypothèse faite sur r, il reste à reporter les valeurs trouvées dans les équations donnant $Q_1\ L' M' N'$ et de vérifier si les résultats obtenus coïncident avec les valeurs expérimentales.

Montrons maintenant comment on peut faire la détermination des principaux paramètres quand on suppose r connu. Formons le rapport $\sigma_0\ \sigma_1/\sigma_2$, il vient

$$\frac{\sigma_0\ \sigma_1}{\sigma_2} = \frac{Nec}{3}\frac{<\tau><\tau^2>}{<\tau^3>}(3 + 2\Sigma\mu_i)$$

$\Sigma\mu_i$ est déjà connu, le rapport des valeurs moyennes de τ qui ne dépend que de r est connu lui aussi. Cette équation permet donc de calculer N.

Formons maintenant σ_0^2/σ_1

$$\frac{\sigma_0^2}{\sigma_1} = \frac{Nec}{3}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right)^2 \frac{m_1\, m_2\, m_3}{m_1 + m_2 + m_3}\frac{<\tau>^2}{<\tau^2>}$$

N étant connu, on en déduit la valeur d'une nouvelle fonction homogène par rapport aux trois masses m_i. Jointe à la connaissance de $\Sigma\mu_i$, on peut en déduire les rapports des trois masses entre elles (ou celle des trois μ_i, ce qui est équivalent).

Considérons maintenant le terme de pouvoir thermoélectrique $Q_0 - \bar{\mu}/kT$. D'après les hypothèses faites ci-dessus, il est fonction de r, de N, de $m_1\ m_2\ m_3$ et du nombre V de vallées. Si l'on fait un choix pour V, on peut donc en déduire le produit des trois masses puisque N et r sont connus. Comme nous connaissons déjà les rapports des masses entre elles, nous pouvons en déduire ces masses elles-mêmes.

Enfin, en reportant les résultats précédents dans σ_0 par exemple, on peut calculer τ_0. Nous avons ainsi réussi à déterminer les différents paramètres en n'utilisant que six des dix résultats expérimentaux disponibles ; nous pourrons donc tester la validité des hypothèses faites sur r et V à l'aide des quatre derniers résultats expérimentaux. Par approximations successives, il sera donc possible d'atteindre r et V et par suite tous les autres coefficients. Remarquons que la détermination de V se trouve facilitée puisque V doit être un entier sous-multiple de 48.

Conclusions. — La discussion que nous avons développée précédemment fait ressortir les points suivants :

1° L'analyse des phénomènes de magnéto-résistance électrique et thermique des cristaux cubiques ne permet pas de déterminer la position des différentes vallées. Elle permet tout au plus de fixer une relation limitant le choix des modèles possibles et d'atteindre le nombre des vallées distinctes V. Il n'y a que dans les cas où ce nombre est faible que l'on

peut espérer préciser le modèle de la structure de bande.

2° L'analyse des phénomènes de magnéto-résistance électrique seuls, ne permet la détermination de la densité de porteurs N et des rapports des masses effectives que dans la mesure où l'on choisit *a priori* un processus de « scattering » déterminé.

3° Si l'on considère en outre les résultats de magnéto-résistance thermique, on peut théoriquement déterminer les paramètres suivants :

$$N, \tau_0, r, m_1, m_2, m_3 \quad \text{et} \quad \sum(\mu_i - 1)\gamma_i.$$

Les résultats expérimentaux sont évidemment beaucoup plus délicats à interpréter quand deux processus de scattering viennent se superposer.

ANNEXE 1

Calcul du vecteur V (H, E)

Nous commençons par calculer le vecteur :

$$\boldsymbol{W}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{\sigma\in\mathcal{H}} \sigma U(\sigma \boldsymbol{H}, \sigma \boldsymbol{E}) = \sum_{\sigma\in\mathcal{H}} (\sigma\boldsymbol{H}.B\,\sigma\boldsymbol{H})\,\sigma A\,\sigma\boldsymbol{E}$$
$$= \sum_{\sigma\in\mathcal{H}} \omega_\sigma^2 A_\sigma \boldsymbol{E}$$

où

$$\left|\begin{aligned} \omega_\sigma^2 &= \sigma\boldsymbol{H}.B\,\sigma\boldsymbol{H} \\ A_\sigma &= \sigma A \sigma. \end{aligned}\right.$$

En utilisant le fait que le sous-groupe $\mathcal{H}$ est formé par éléments $(1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ et de leurs opposés, la somme cherchée peut s'écrire :

$$\boldsymbol{W}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = 2 \sum_{\sigma\in(1,\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)} \omega_\sigma^2 A_\sigma \boldsymbol{E}.$$

En partant de

$$\omega_1^2 = B_{11} H_1^2 + B_{22} H_2^2 + B_{33} H_3^2 + 2B_{12} H_1 H_2 + 2B_{13} H_1 H_3 + 2B_{23} H_2 H_3$$

et

$$A_1 = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix}$$

et en remarquant que :

— $\omega_{\sigma_i}^2$ se déduit de ω_1^2, en remplaçant H_i par $- H_i$.

— A_{σ_i} se déduit de A_1 en changeant le signe des éléments contenant l'indice i une fois seulement, on obtient immédiatement le vecteur $\boldsymbol{W}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ sous la forme

$$\boldsymbol{W}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \overset{\rightrightarrows}{G}(\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{E}$$

où $\overset{\rightrightarrows}{G}(\boldsymbol{H})$ est la matrice suivante :

$$\left\{\begin{aligned} G_{ii} &= 8A_{ii}\,(B_{11} H_1^2 + B_{22} H_2^2 + B_{33} H_3^2) \\ G_{ij} &= G_{ji} = 16\,A_{ij}\,B_{ij}\,H_i\,H_j \end{aligned}\right.$$

Le vecteur $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ est alors donné par la somme :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{C\in\mathcal{K}} C^{-1}\,\boldsymbol{W}(C\boldsymbol{H}, C\boldsymbol{E})$$

où $\mathcal{K}$ est le sous-groupe $(1, C_3, C_3^2))$ $(1, \Sigma)$ isomorphe au groupe des permutation des 3 chiffres (1, 2, 3).

Le résultat précédent pour $\boldsymbol{W}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E})$ permet d'écrire :

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{H}, \boldsymbol{E}) = \sum_{C\in\mathcal{K}} C^{-1}\,G(C\boldsymbol{H})\,C\boldsymbol{E} = M(\boldsymbol{H})\boldsymbol{E}$$

où $M(\boldsymbol{H})$ est la matrice qu'il nous faut évaluer et qui est définie par :

$$M(\boldsymbol{H}) = \sum_{C\in\mathcal{K}} C^{-1}\,G(C\boldsymbol{H})\,C.$$

Remarquons que $C^{-1}\,G(C\boldsymbol{H})C$ se déduit de $G(\boldsymbol{H})$ par la transformation suivante :

— $\boldsymbol{H}$ est remplacé par le vecteur $C\boldsymbol{H}$ dont les composantes se déduisant de celle de $\boldsymbol{H}$ par application de la permutation C.

— Les éléments de $G(\boldsymbol{H})$ sont remplacés par ceux que l'on obtient en effectuant sur les indices des lignes et des colonnes la permutation C^{-1}.

En utilisant cette méthode de formation des matrices $C^{-1}\,G(\boldsymbol{H})\,C$, nous obtenons immédiatement :

$$\left\{\begin{aligned} M_{ii} &= (\rho - \nu)\,H^2 + (3\nu - \rho)\,H_i^2 \\ M_{ij} &= M_{ji} = \mu\,H_i\,H_j \end{aligned}\right.$$

avec

$$\left|\begin{aligned} \nu &= 8 \sum_i A_{ii}\,B_{ii} \\ \rho &= 8\,\mathrm{Tr}\,A\,\mathrm{Tr}\,B = 8\,\mathrm{Tr}\,\alpha\,\mathrm{Tr}\,\alpha^{-1} \\ \mu &= 16 \sum_{i\neq j} A_{ij}\,B_{ij}. \end{aligned}\right.$$

Manuscrit reçu le 18 novembre 1959.

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DU SYSTÈME CoO — NiO

Par Mlle A. SERRES,
Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.

Résumé. — Les oxydes CoO et NiO sont miscibles en toutes proportions. L'étude thermomagnétique du système CoO-NiO confirme ce résultat : CoO seul, ou dissous dans NiO présente le même comportement. A haute température la variation de χ est représentée par une loi de Weiss : $\chi(T - \theta) = 3{,}25$. Les points de Curie paramagnétiques θ et les points de transition T_c varient sensiblement linéairement avec la concentration.

Abstract. — The oxides CoO and NiO are miscible in all proportions. The thermomagnetic study of the system CoO-NiO confirms the following result : CoO alone, or dissolved in NiO exhibits the same behavior. At high temperature the variation of χ is represented by the Weiss law : $\chi(T - \theta) = 3{,}25$. The paramagnetic Curie points θ and the transition points T_c vary almost linearly with the concentration.

Le protoxyde de cobalt, de structure cubique à faces centrées, peut former avec les protoxydes de magnésium, de nickel et de manganèse, de même structure, des solutions solides en toutes proportions [1]. J. Robin [2] dans ses recherches sur la structure et la stabilité des oxydes mixtes a établi les diagrammes d'équilibre des systèmesCoO—MgO et CoO—NiO ; le paramètre cristallin des oxydes mixtes varie linéairement en fonction de la composition cationique depuis $a_{CoO} = 4{,}252$ Å jusqu'à $a_{MgO} = 4{,}204$ Å ou $a_{NiO} = 4{,}168$ Å respectivement.

L'étude thermomagnétique du système CoO—MgO [3], [4] a montré que CoO conserve dans toutes les solutions solides étudiées le même comportement qu'il présente à l'état pur : antiferromagnétisme aux basses températures, maximum d'aimantation pour une température T_c, puis, au-dessus, variation de la susceptibilité magnétique s'exprimant par une loi de Curie-Weiss : $\chi_M(T - \theta) = 3{,}26$ de même constante de Curie ; le point de Curie paramagnétique θ variant linéairement avec la composition des solutions.

Dans le composé 2CoO, NiO [4], où les deux composants sont antiferromagnétiques (alors que dans le système CoO—MgO un des composants est diamagnétique), l'oxyde de cobalt présentait aussi le même comportement. J. Robin a mis très aimablement à ma disposition quelques échantillons des oxydes mixtes cobalt-nickel ayant servi à ses recherches, ce dont je le remercie vivement. Alors que le composé 2CoO, NiO étudié précédemment avait été préparé au four solaire par M. Foëx, les composés de Robin étaient obtenus par voie humide, en dissolvant des quantités connues de nitrates isomorphes $Co(NO_3)_2$, $6H_2O$ et $Ni(NO_3)_2$, $6H_2O$, en évaporant les solutions à l'étude à 160 °C jusqu'à siccité ; le produit pulvérisé était ensuite calciné à température convenable.

Six oxydes mixtes ont été étudiés, de compositions atomiques comprises entre 20 et 95 % de cobalt.

NiO. — Pour dégager le comportement de CoO dans ces solutions je me suis servi de la variation thermique obtenue avec un oxyde de nickel [5] très pur entre 77 °K et 1 308 °K. La susceptibilité magnétique de NiO croît des basses températures jusqu'à un maximum très étalé autour de $T_c = 650$ °K, dans un intervalle de 40° environ ; au-dessus χ décroît indéfiniment ; entre 800 et 1 300 °K existe une loi de Weiss

$$\chi(T + 3\,000) = 3{,}66.$$

Singer [6] trouve dans cette région une loi de Weiss $\chi(T + 2\,000) = 2{,}65$ sur un monocristal.

CoO. — L'étude du protoxyde de cobalt par Mlle Henry La Blanchetais [7] donne pour le maximum d'aimantation la température $T_c = 292$ °K et au-dessus de 460 °K une loi de Weiss :

$$\chi(T + 280) = 3{,}05_{46}$$

pour un échantillon calciné sous vide à 820 °C ; au voisinage du maximum existait une sensibilité au champ, dans le sens antiferromagnétique. Avec un échantillon fondu sous vide au four solaire, obtenu à partir d'un nitrate de cobalt moins pur, en juin 1950, le même auteur trouvait une aimantation plus forte, la sensibilité au champ était dans le sens ferromagnétique : cet oxyde contenait une trace de nickel réduit ; seul le point T_c était sensiblement le même (291 °K).

M. Marc Foëx m'avait envoyé un autre échantillon fondu sous atmosphère oxydante au four solaire de Mont-Louis en 1954. Cet oxyde n'a pré-

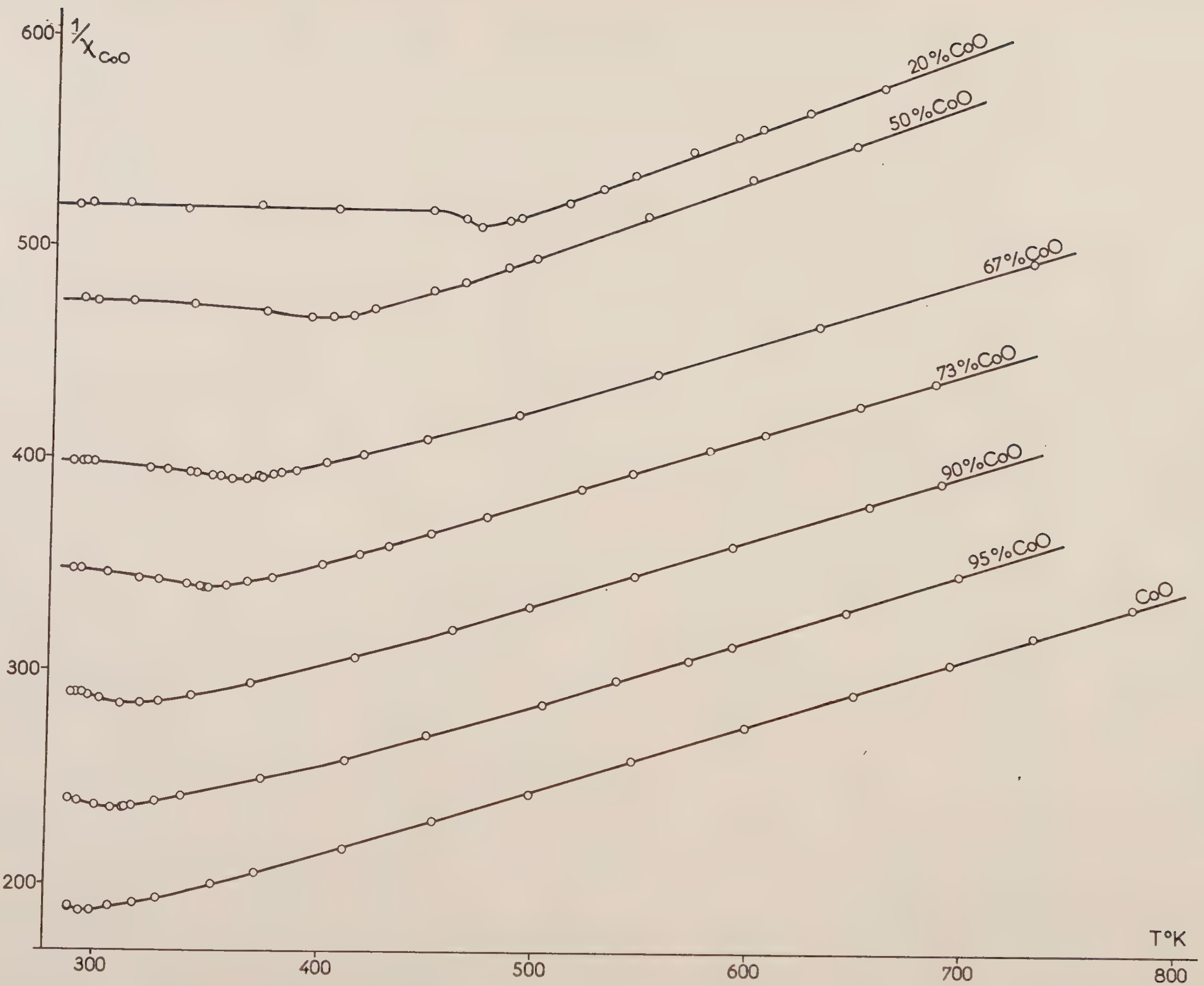


Fig. 1. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité moléculaire corrigée du paramagnétisme de NiO. Ces courbes sont décalées successivement vers le haut de 50 unités.

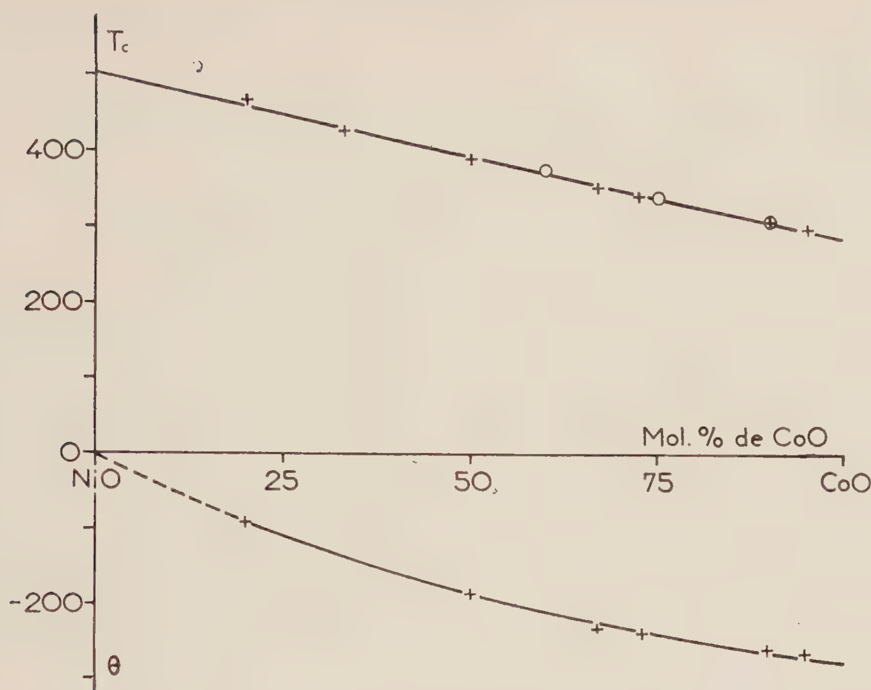


Fig. 2. — Points de Curie paramagnétiques θ et points de transition T_c en fonction de la concentration.

senté aucune trace de ferromagnétisme et a donné les constantes suivantes :

$$T_c = 290 \text{ °K}$$

et au-dessus de 450 °K :

$$\chi(T + 283) = 3{,}20.$$

Le maximum de susceptibilité ($\chi_1 = 71{,}32.10^{-6}$) est un peu supérieur à celui trouvé par Mlle La Blanchetais avec l'échantillon le plus pur, mais inférieur à celui donné par l'échantillon contenant du nickel. La constante de Curie est également un peu plus élevée.

Oxydes mixtes. — Les oxydes mixtes étudiés correspondaient aux concentrations de 95, 90, 73, 50, 33 et 20 atomes de cobalt pour 100 atomes cobalt + nickel. La solution solide précédemment étudiée [4], 2CoO, NiO s'intègre dans cette série et correspond à 67 % de cobalt.

La sensibilité au champ était extrêmement faible et toujours dans le sens de l'antiferromagnétisme : seule la solution à 33 % de cobalt présentait un faible ferromagnétisme, dû à une très petite quantité de nickel (décrochement de la courbe, $1/\chi$, T, au point de Curie du nickel : 633 °K). Je ne retiendrai pour cette solution que la valeur du point de transition $T_c = 429$ °K, qui ne peut pas être faussée par cette trace de nickel.

Les courbes de la figure 1 traduisent les résultats des mesures dans le plan ($1/\chi_m$, T) pour CoO et pour les 5 solutions étudiées, j'ai ajouté la courbe obtenue précédemment pour la solution à 67 % de cobalt : ces 7 courbes montrent pour CoO le même comportement quelle que soit la dilution : 1) antiferromagnétisme d'abord, à peu près constant, ; 2) puis maximum de χ au point de transition T_c qui s'élève quand la proportion de cobalt diminue ; 3) aux températures plus élevées, apparition, après un intervalle d'une centaine de degrés, d'une loi de Curie-Weiss de même constante de Curie pour les concentrations supérieures à 50 % de cobalt et à peine plus faibles pour les solutions les plus diluées.

La température T_c du point de transition varie linéairement (*fig.* 2) avec la concentration. Bacon, Street et Tredgold [8] ont trouvé une relation analogue pour des solutions CoO—MnO. Par extrapolation, pour une concentration en cobalt nulle, on obtient une valeur de T_c à peine supérieure à 500 °K qui est loin du point de transition de NiO (650 °K). Street et Lewis [9] ont trouvé la température d'anomalie du module d'Young à 507 °K, inférieure à la température de 523 °K de l'anomalie de dilatation trouvé par M. Foëx [10], qui est aussi la valeur limite donnée par Richardson

et Milligan [11] pour la température de Néel normale de l'oxyde de nickel.

TABLEAU I

Concentration atom. Co/100 at. Ni + Co	T_c °K	$-\theta$	$-\theta/T_c$	C
—	—	—	—	—
100 (CoO)	290	283	0,98	3,20
95	305	265	0,87	3,25
90	312	258	0,83	3,26
73	347	238	0,69	3,21
67	358	231	0,65	3,26
50	395	189	0,48	2,78
33	429	—	—	—
20	472	90	0,19	2,70
0 (NiO)	650	—	—	—

Mme G. Assayag et H. Bizette [12] ont montré que la chaleur spécifique de différentes solutions CoO—NiO présente un maximum à une température T_c qui varie linéairement en fonction de la concentration moléculaire, s'extrapolant pour NiO vers la valeur 507 °K. Ces auteurs ont trouvé le maximum de chaleur spécifique aux températures suivantes :

289,7 °K	pour	CoO
311 °K	pour	10NiO, 90CoO
345 °K	pour	25NiO, 75CoO
376,7 °K	pour	40,1NiO, 59,9CoO.

Ces points se placent sur la droite donnée par les maxima d'aimantation (*fig.* 2).

Les droites de Weiss obtenues aux hautes températures donnent des points de Curie qui diminuent également régulièrement avec la concentration en cobalt. Le rapport $-\theta/T_c$ sensiblement égal à l'unité pour CoO décroît à peu près comme la concentration en cobalt (tableau 1, colonne 3).

En admettant l'additivité des propriétés magnétiques dans les solutions solides du système CoO—NiO, nous avons pensé dégager le comportement magnétique de CoO des mesures de susceptibilité faites sur ces solutions. Pour des concentrations supérieures à 50 % de CoO, le moment de l'ion Co^{2+} dans CoO se conserve et est égal à 5,1 μ_B ($c = 3,25$) comme il était dans les solutions du système CoO—MgO. Pour des dilutions plus fortes le moment de Co^{2+} baisse et n'atteint plus que 4,6 μ_B pour 20 % de CoO.

Manuscrit reçu le 30 mars 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1929, **59**, 144.
[2] Robin (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1301 et *Thèse*, Paris, 1953.
[3] Elliott (N.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1924.
[4] Perakis (N.) et Serres (Mlle A.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 47.
[5] Perakis (N.), Wucher (J.), Serres (Mlle A.), Parravano (G.), Colloque national de Magnétisme commémoratif de l'œuvre de Pierre Weiss, Strasbourg, 1957, p. 159.
[6] Singer (J. R.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 929.
[7] Henry La Blanchetais (Mlle Ch.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 765.
[8] Bacon (G. E.), Street (R.), et Tredgold (R. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **217**, 252.
[9] Street (R.) et Levis (B.), *Nature*, London, 1951, **168**, 1036.
[10] Foëx (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 193.
[11] Richardson (J.) et Milligan (W.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1289.
[12] Assayag (Mme G.) et Bizette (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 238.

RÉSONANCES ET DÉDOUBLEMENTS ROTATIONNELS DU TYPE l DANS LES MOLÉCULES A SYMÉTRIE AXIALE

Par M. L. GRENIER-BESSON,

Laboratoire de chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris.

Résumé. — Certains éléments matriciels, diagonaux en v_t, non diagonaux en l_t et K, de l'hamiltonien transformé du second ordre h'_2 sont responsables des phénomènes de résonances et de dédoublements rotationnels du type l. Nous avons calculé leurs expressions en fonction des paramètres moléculaires : moments d'inertie à l'équilibre, constantes de force du potentiel harmonique, constantes d'interaction entre la vibration et la rotation, coefficients cubiques du développement de l'énergie potentielle. Le calcul a été fait pour une molécule à symétrie axiale appartenant à un groupe de symétrie quelconque et appliqué à plusieurs modèles particuliers.

Abstract. — Matrix elements of h'_2 (second-order transformed Hamiltonian), which are diagonal in v_t and off-diagonal in l_t and K are responsible for rotational l-type doubling and resonance. These matrix elements have been computed as functions of molecular constants : equilibrium moments of inertia, harmonic force constants, interaction coefficients between rotation and vibration, coefficients of the anharmonic cubic potential. Calculation has been performed for an axially symmetric molecule belonging to a non-specified symmetry group, with application to various particular models.

Introduction. — Il est bien connu que l'énergie de vibration-rotation d'une molécule à symétrie axiale peut être écrite sous la forme d'un développement

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots$$

avec

$$\frac{E_0}{hc} = \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) + B_e^{xx}\,[J(J+1) - K^2] + B_e^{zz}\,K^2. \tag{1a}$$

$$\frac{E_1}{hc} = -2 \sum_t \zeta^z_{t_1 t_2}\, B_e^{zz}\, l_t\, K. \tag{1b}$$

$$\frac{E_2}{hc} = \sum_{\substack{ss' \\ s \leqslant s'}} x_{ss'} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)\left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}\right) + \sum_{\substack{tt' \\ t \leqslant t'}} x_{l_t l_{t'}}\, l_t l_{t'}$$
$$- \sum_s \alpha_s^{xx} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)[J(J+1) - K^2] - \sum_s \alpha_s^{zz}\left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) K^2$$
$$- D_J\, J^2 (J+1)^2 - D_{JK}\, J(J+1)\, K^2 - D_K\, K^4 + E_2^*. \tag{1c}$$

Ce développement est lié au développement de l'hamiltonien par rapport aux coordonnées normales :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \tag{2}$$

E_0 et E_1 sont données par les éléments diagonaux des opérateurs H_0 et H_1. L'énergie d'ordre zéro E_0 est la somme des énergies d'un rotateur rigide et d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques. La correction du premier ordre E_1 correspond à l'interaction de Coriolis entre le moment angulaire total et le moment angulaire interne dû à une vibration dégénérée. Pour calculer la correction du second ordre E_2, il est commode d'utiliser la méthode de Shaffer, Nielsen et Thomas [1] et de considérer un hamiltonien transformé (1) :

$$H' = h'_0 + h'_1 + h'_2 + \dots \tag{3}$$

E_2 est alors obtenue à partir des éléments diagonaux en v_s de l'opérateur h'_2. Ces éléments peuvent être, soit diagonaux, soit non diagonaux par rapport aux nombres quantiques de vibration l_t et par rapport au nombre quantique de rotation K.

La contribution des éléments diagonaux en l_t et K (explicitée dans l'équation (1c)) correspond aux trois effets suivants : termes anharmoniques de l'énergie de vibration ; variation des moments d'inertie avec les nombres quantiques vibrationnels ; distorsion centrifuge.

La contribution des éléments non diagonaux en l_t et K, que nous avons désignée par E_2^* se traduit par divers effets que l'on peut grouper en trois catégories (2) : résonances et dédoublements rotationnels du type l ; résonances et dédoublements vibrationnels du type l ; résonances et dédoublements du type K.

Nous allons rappeler dans la première partie de cet article, la forme de l'hamiltonien h'_2 et définir de façon précise à quels termes de l'hamiltonien

(1) En l'absence de résonances liées à des dégénérescences accidentelles (résonance de Fermi, résonance de Coriolis...) la correction du troisième ordre est obtenue à partir des éléments diagonaux en v_s de l'opérateur h'_3 [2], [3]. En revanche, si l'on veut calculer la correction du quatrième ordre, il est nécessaire d'effectuer une deuxième transformation de contact selon la méthode décrite par Amat et Nielsen [4], [5].

(2) La distinction qu'il convient de faire entre dédoublement et résonance sera précisée dans la troisième partie,

correspondent les différentes résonances que nous venons d'énumérer.

Dans la deuxième partie, nous nous consacrerons à l'étude systématique des éléments matriciels contribuant aux résonances et dédoublements rotationnels du type l.

La troisième partie rappellera les résultats relatifs au cas particulier des molécules linéaires.

Enfin, dans la quatrième partie, au cours d'un bref aperçu historique, nous montrerons comment la théorie des résonances et dédoublements rotationnels du type l peut être utilisée pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

PREMIÈRE PARTIE

Hamiltonien d'ordre deux. Définitions.

Amat, Goldsmith et Nielsen [2] ont donné pour l'hamiltonien h'_2 une expression particulièrement adaptée au calcul des corrections d'ordre deux et d'ordre supérieur :

$$\begin{aligned} h'_2 = & \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} {}^{\alpha\beta\gamma\delta}_{(2)}Y\, P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \\ & + \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{a} {}^{\alpha\beta\gamma}_{(2)}Y^{a}\, p_a P_\alpha P_\beta P_\gamma \\ & + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\substack{ab \\ a\leqslant b}} \left({}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}\, p_a p_b + {}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{ab}\, q_a q_b\right) P_\alpha P_\beta \\ & + \sum_{\alpha} \sum_{\substack{abc \\ a<b<c}} {}^{\alpha}_{(2)}Y^{abc}\, p_a p_b p_c P_\alpha \\ & + \sum_{\alpha} \sum_{\substack{abc \\ a\leqslant b}} {}^{\alpha}_{(2)}Y^{c}_{ab}\, \frac{1}{2}\left(q_a q_b p_c + p_c q_a q_b\right) P_\alpha \\ & + \sum_{\substack{abcd \\ a\leqslant b;c\leqslant d}} {}_{(2)}Y^{cd}_{ab}\, \frac{1}{2}\left(q_a q_b p_c p_d + p_c p_d q_a q_b\right) \\ & + \sum_{\substack{abcd \\ a\leqslant b\leqslant c\leqslant d}} {}_{(2)}Y_{abcd}\, q_a q_b q_c q_d. \end{aligned} \quad (4)$$

La valeur des coefficients ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{cd...}_{ab...}$ intervenant dans cette expression a été calculée par M. L. Grenier-Besson, G. Amat et S. Maës [6].

Les symboles intervenant dans l'équation (4) ont la signification suivante :

P_α avec $\alpha = x, y, z$: composante du moment angulaire total suivant la direction d'un axe principal d'inertie.

q_a, q_b ... coordonnées normales sans dimension.

p_a, p_b ... moments conjugués des q_a, q_b ....

Les indices a, b ... sont utilisés ici pour simplifier l'écriture à la place des indices $s\sigma$, $s'\sigma'$, utilisés par Nielsen. Rappelons que $\sigma = 1$ ou $\sigma = 1, 2$ suivant que la vibration est non dégénérée ou doublement dégénérée. Dans la suite de cet article, toutes les fois qu'il sera nécessaire, nous conviendrons de caractériser par l'indice n les symboles correspondant à une vibration non dégénérée (q_n, p_n, v_n...) et par l'indice t les symboles correspondant à une vibration doublement dégénérée (q_{t_1}, q_{t_2}, p_{t_1}, p_{t_2}, v_t, l_t...).

Nous ne nous intéressons qu'aux éléments matriciels de h'_2 qui sont diagonaux en v_s(¹),(²) et, soit diagonaux, soit non diagonaux en l_t et en K. Les seuls termes susceptibles de fournir de tels éléments sont les suivants :

$$h'_{21} = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} {}^{\alpha\beta\gamma\delta}_{(2)}Y\, P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \quad (5)$$

$$h'_{22} = \sum_{\alpha\beta} \sum_{\substack{ab \\ a\leqslant b}} \left({}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}\, p_a p_b + {}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{ab}\, q_a q_b\right) P_\alpha P_\beta$$

$$\begin{aligned} h'_{23} = & \sum_{\substack{abcd \\ a\leqslant b;c\leqslant d}} {}_{(2)}Y^{cd}_{ab}\, \frac{1}{2}\left(q_a q_b p_c p_d + p_c p_d q_a q_b\right) \\ & + \sum_{\substack{abcd \\ a\leqslant b\leqslant c\leqslant d}} {}_{(2)}Y_{abcd}\, q_a q_b q_c q_d. \end{aligned}$$

Nous indiquons dans le tableau I la nature des effets auxquels correspondent les éléments diagonaux et non diagonaux des opérateurs ci-dessus :

TABLEAU I

HAMILTONIEN	CONTRIBUTIONS DIAGONALES	CONTRIBUTIONS NON DIAGONALES EN l_t ET K
—	—	—
h'_{21}	Distorsion centrifuge.	Résonance et dédoublement du type K.
h'_{22}	Variation des moments d'inertie en fonction des nombres quantiques vibrationnels.	Résonance et dédoublement rotationnels du type l.
h'_{23}	Termes anharmoniques de l'énergie de vibration.	Résonance et dédoublement vibrationnels du type l.

(¹) Tous les éléments matriciels de h'_2 sont en outre diagonaux par rapport aux nombres quantiques de rotation J et M.

(²) En l'absence de résonances accidentelles, les éléments non diagonaux en v_s de l'opérateur h'_2 ne contribuent qu'à la correction du 4ᵉ ordre. C'est pour tenir compte de leur contribution que l'on effectue la deuxième transformation de contact mentionnée dans la note (¹) de la page 555.

DEUXIÈME PARTIE

Résonances et dédoublements rotationnels du type l dans les molécules à symétrie axiale. — A. PRINCIPE DU CALCUL DES ÉLÉMENTS MATRICIELS DE h'_{22} RESPONSABLES DES RÉSONANCES ET DÉDOUBLEMENTS ROTATIONNELS DU TYPE l. — Les éléments matriciels non nuls de l'opérateur $P_\alpha P_\beta$ peuvent être, soit diagonaux, soit de la forme $(K|K \pm 1)$, $(K|K \pm 2)$. Les éléments diagonaux en v_s des opérateurs $q_a q_b$ et $p_a p_b$ peuvent être, soit totalement diagonaux, soit de la forme $(l_t|l_t \pm 2)$. Il en résulte que l'opérateur h'_{22} possède des élé-

ments matriciels diagonaux en v_s, appartenant à l'un des sept types suivants [1] :

$$(l_t|l_t \pm 2) \qquad (6a)$$

$$(K|K \pm 1) \qquad (6b)$$

$$(K|K \pm 2) \qquad (6c)$$

$$(l_t, K|l_t \pm 2, K \pm 1) \qquad (6d)$$

$$(l_t, K|l_t \pm 2, K \mp 1) \qquad (6e)$$

$$(l_t, K|l_t \pm 2, K \pm 2) \qquad (6f)$$

$$(l_t, K|l_t \pm 2, K \mp 2). \qquad (6g)$$

Connaissant les éléments matriciels des opérateurs $P_\alpha P_\beta$, $q_a q_b$, $p_a p_b$, on peut, sans difficulté, calculer (voir Appendice 1) chacun des éléments (6*a*), (6*b*), (6*c*) ... (6*g*) de h'_{22} en fonction des nombres quantiques de rotation J, K, des nombres quantiques de vibration v_t, l_t, et de coefficients A, B ... G qui ne dépendent que des ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{ab}$ et des ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}$.

Nous réserverons le symbole A::: aux divers coefficients intervenant dans l'élément (6*a*), le symbole B::: aux divers coefficients intervenant dans l'élément (6*b*), etc... comme l'indique le Tableau II.

TABLEAU II

TABLEAU DES COEFFICIENTS DES ÉLÉMENTS MATRICIELS DE h'_{22}

	ÉLÉMENTS DIAGONAUX PAR RAPPORT AUX NOMBRES QUANTIQUES VIBRATIONNELS	ÉLÉMENTS EN $(l_t\|l_t + 2)$	ÉLÉMENTS EN $(l_t\|l_t - 2)$
	—	—	—
ÉLÉMENTS DIAGONAUX PAR RAPPORT AUX NOMBRES QUANTIQUES ROTATIONNELS	....	$A^{t,z}_+$, $A^{t,xy}_+$	$A^{t,z}_-$, $A^{t,xy}_-$
ÉLÉMENTS EN $(K\|K + 1)$	B^n_+, B^t_+	D^t_+	E^t_-
ÉLÉMENTS EN $(K\|K - 1)$	B^n_-, B^t_-	E^t_+	D^t_-
ÉLÉMENTS EN $(K\|K + 2)$	C^n_+, C^t_+	F^t_+	G^t_-
ÉLÉMENTS EN $(K\|K - 2)$	C^n_-, C^t_-	G^t_+	F^t_-

On obtient par exemple pour l'élément (6*f*) :

$$(l_t, K|h'_{22}|l_t \pm 2, K \pm 2) = F^t_\pm\, hc \left\{ [J(J+1) - K(K \pm 1)]\, [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]\, (v_t \pm l_t + 2)(v_t \mp l_t) \right\}^{1/2} \qquad (7)$$

avec :

$$F^t_\pm = -\frac{\hbar}{32\pi c}\Big\{ {}^{xx}_{(2)}Y_{t_1t_1} + \hbar^2\,{}^{xx}_{(2)}Y^{t_1t_1} - {}^{xx}_{(2)}Y_{t_2t_2} - \hbar^2\,{}^{xx}_{(2)}Y^{t_2t_2} - {}^{yy}_{(2)}Y_{t_1t_1} - \hbar^2\,{}^{yy}_{(2)}Y^{t_1t_1} + {}^{yy}_{(2)}Y_{t_2t_2} + \hbar^2\,{}^{yy}_{(2)}Y^{t_2t_2} + 2\big({}^{xy}_{(2)}Y_{t_1t_2} + \hbar^2\,{}^{xy}_{(2)}Y^{t_1t_2}\big) \pm i\big({}^{xx}_{(2)}Y_{t_1t_2} + \hbar^2\,{}^{xx}_{(2)}Y^{t_1t_2} - {}^{yy}_{(2)}Y_{t_1t_2} - \hbar^2\,{}^{yy}_{(2)}Y^{t_1t_2}\big) \pm 2i\big({}^{xy}_{(2)}Y_{t_2t_2} + \hbar^2\,{}^{xy}_{(2)}Y^{t_2t_2} - {}^{xy}_{(2)}Y_{t_1t_1} - \hbar^2\,{}^{xy}_{(2)}Y^{t_1t_1}\big)\Big\} \qquad (8)$$

où t_1 et t_2 désignent les deux composantes d'une vibration doublement dégénérée.

Les coefficients ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}$ et ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{cb}$ sont définis dans la référence [2] et explicités dans la table I de la référence [6].

(1) Seuls sont écrits dans les formules (6) les nombres quantiques par rapport auxquels l'élément n'est pas diagonal.

Ils dépendent des paramètres moléculaires suivants :

a) les constantes de force du potentiel harmonique λ_a [1] ;

b) les moments d'inertie à l'équilibre [2] :

$$I^e_{xx} = I^e_{yy} \qquad \text{et} \qquad I^e_{zz}$$

c) les coefficients d'interaction entre la vibration et la rotation : coefficients d'interaction de Coriolis $\zeta^\alpha_{s\sigma s'\sigma'}$; coefficients de variation des moments et produits d'inertie en fonction des coordonnées normales $a^{\alpha\beta}_{s\sigma}$, $A'^{\alpha\beta}_{s\sigma s'\sigma'}$;

d) les coefficients $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$ des termes cubiques du développement du potentiel anharmonique.

Pour calculer les coefficients A, B, C... il est intéressant de tenir compte des propriétés particulières de ces divers paramètres.

1. *Inventaire des coefficients* $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$ *non nuls.* — Quand nous avons commencé ce travail, aucune étude systématique des $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$ n'avait été faite.

(1) Le potentiel harmonique s'écrit : $V = \frac{1}{2}\sum_a \lambda_a Q_a^2$, la coordonnée normale Q_a étant liée à la coordonnée normale sans dimension q_a par la relation $q_a = (\lambda_a/\hbar^2)^{1/4}\, Q_a$.

(2) Pour simplifier, on écrira I_x à la place de I^e_{xx}, I_z à la place de I^e_{zz}.

Sachant que les coefficients

$$k_{t\sigma t'\sigma' t''\sigma''} \qquad k_{t\sigma n n'} \qquad k_{t_1 t_2 n}$$

$(t = t' = t''$ ou $t = t' \neq t''$ ou $t \neq t' \neq t'')$ $\quad$ $(n = n'$ ou $n \neq n')$

sont nécessairement nuls dans le cas des molécules linéaires, on admettait en général qu'il en était de même dans le cas des molécules à symétrie axiale. Cette hypothèse avait été faite notamment par Shaffer dans son étude de la molécule pyramidale XY_3 [7], puis par M. L. Grenier-Besson, G. Amat et S. Maës [6].

Certaines anomalies observées dans les résultats de la présente étude nous ont amenés à penser qu'une telle généralisation n'était pas valable et que le potentiel cubique ainsi défini était incomplet pour les molécules à symétrie axiale. Cette remarque a suggéré à Henry et Amat [8] d'entreprendre l'étude systématique des coefficients cubiques $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$ et quartiques $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma'' s'''\sigma'''}$ du développement de la fonction potentielle, étude qui a permis de montrer que seuls les coefficients $k_{t\sigma n n'}$ sont nuls (¹) pour n'importe quelle molécule à symétrie axiale, les coefficients $k_{t\sigma t'\sigma' t''\sigma''}$ et $k_{t_1 t_2 n}$ pouvant être différents de zéro pour certains modèles (²).

Les formules générales données dans la table I de la référence [6] et les considérations ci-dessus permettent de calculer les ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{ab}$ et ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}$. Les expressions ainsi obtenues, que nous avons utilisées dans nos calculs, sont données dans l'Appendice II. Elles sont valables pour toutes les molécules à symétrie axiale, de ce fait elles diffèrent des expressions que l'on trouve dans la Table IV de la référence [6] valables uniquement dans le cas des molécules linéaires.

2. *Propriétés des* $A'^{\alpha\alpha}_{s\sigma s'\sigma'}$. — Amat et Henry [10] ont établi les relations suivantes :

$$A'^{\alpha\alpha}_{s\sigma s'\sigma'} = \sum_{\delta} \frac{a^{\alpha\delta}_{s\sigma}\, a^{\alpha\delta}_{s'\sigma'}}{4 I_{\delta}} \tag{9a}$$

$$A'^{\alpha\beta}_{s\sigma s'\sigma'} + A'^{\alpha\beta}_{s'\sigma' s\sigma} = \sum_{\delta} \frac{a^{\alpha\delta}_{s\sigma}\, a^{\beta\delta}_{s'\sigma'} + a^{\alpha\delta}_{s'\sigma'}\, a^{\beta\delta}_{s\sigma}}{4 I_{\delta}} \tag{9b}$$

dont nous avons également tenu compte.

3. *Propriétés des* $a^{\alpha\beta}_{s\sigma}$, $\zeta^{\alpha}_{s\sigma s'\sigma'}$, $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$. — Enfin pour chaque groupe de symétrie auquel la configuration d'équilibre de la molécule est susceptible d'appartenir, il existe un certain nombre de relations :

— entre les coefficients $a^{\alpha\beta}_{s\sigma}$ non nuls
— » » » $\zeta^{\alpha}_{s\sigma s'\sigma'}$ non nuls
— » » » $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$ non nuls.

Ces relations ont été établies par Henry et Amat [11], [8]. Elles dépendent de « l'orientation » relative du système d'axes x, y, z lié à la molécule et des différents systèmes d'axes $t_1\ t_2$, $t'_1\ t'_2$, des espaces de configuration des vibrations dégénérées. Des simplifications peuvent être obtenues par un choix convenable de cette « orientation », certains des coefficients $a^{\alpha\beta}_{s\sigma}$, $\zeta^{\alpha}_{s\sigma s'\sigma'}$, $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$ devenant alors nuls et certains des coefficients non nuls devenant égaux en valeur algébrique ou en valeur absolue.

B) Résultats généraux. — 1. Nous avons ainsi établi que les coefficients $A^{t,z}_{\pm}$, $A^{t,xy}_{\pm}$, $B^{n}_{\pm}$, $B^{t}_{\pm}$, $C^{n}_{\pm}$, $C^{t}_{\pm}$, $D^{t}_{\pm}$ sont nuls pour tous les types de molécules à symétrie axiale.

Seuls les coefficients $E^{t}_{\pm}$, $F^{t}_{\pm}$, $G^{t}_{\pm}$ pouvant être différents de zéro, *seuls peuvent exister les éléments matriciels suivants :*

$$\begin{aligned}(v_t, l_t, K|h'_{22}|v_t, l_t \pm 2, K \pm 2) &= F^{t}_{\pm}\, hc \{ [J(J+1) - K(K \pm 1)]\, [J(J+1) \\ &\quad - (K \pm 1)\,(K \pm 2)]\, (v_t \pm l_t + 2)\,(v_t \mp l_t) \}^{1/2}\end{aligned} \tag{10a}$$

$$\begin{aligned}(v_t, l_t, K|h'_{22}|v_t, l_t \pm 2, K \mp 2) &= G^{t}_{\pm}\, hc \{ [J(J+1) - K(K \mp 1)]\, [J(J+1) \\ &\quad - (K \mp 1)\,(K \mp 2)]\, (v_t \pm l_t + 2)\,(v_t \mp l_t) \}^{1/2}\end{aligned} \tag{10b}$$

$$\begin{aligned}(v_t, l_t, K|h'_{22}|v_t, l_t \pm 2, K \mp 1) &= E^{t}_{\pm}\, hc\, (2K \mp 1) \\ &\quad \{ [J(J+1) - K(K \mp 1)]\, (v_t \pm l_t + 2)\,(v_t \mp l_t) \}^{1/2}.\end{aligned} \tag{10c}$$

Il est important d'ajouter que : *l'élément* (10*a*) *existe pour toute molécule à symétrie axiale à condition toutefois que la vibration t soit du type* E_1 ; *l'élément* (10*b*) *n'existe que si la molécule possède un axe d'ordre pair* $N = 4, 6, 8\ldots$. De plus la vibration dégénérée t doit être du type E_2 si l'axe est d'ordre 6, E_3 si l'axe est d'ordre 8 ... $E_{\frac{N}{2}-1}$ si l'axe est d'ordre N ; *l'élément* (10*c*) *n'existe que pour les molécules possédant un axe d'ordre impair* $N = 3, 5, 7\ldots$ et ne possédant pas de plan de symétrie σ_h. De plus la vibration dégénérée t doit être du type E_2 si l'axe est d'ordre 5, E_3 si l'axe est d'ordre 7... $E_{\frac{N-1}{2}}$ si l'axe est d'ordre N.

Ces résultats mettent en évidence le fait que la forme de la matrice $\{ h'_2 \}$ dépend de l'ordre de l'axe de la molécule. Ils ont suggéré à G. Amat [12] l'énoncé d'une règle (¹) simple exprimant la condi-

(¹) Il importe de souligner que les coefficients $k_{t\sigma n n'}$, sont nuls quelle que soit « l'orientation » choisie pour les axes $t_1\, t_2$ dans l'espace de configuration des coordonnées normales t (voir ci-après paragraphe 3).

(²) Herman et Shaffer avaient déjà signalé que le coefficient $k_{t_1 t_2 n}$ pouvait être non nul dans le cas d'une molécule possédant un axe d'ordre 4 [9].

(¹) Ce sont certaines divergences apparues entre les résultats de nos calculs relatifs aux coefficients $A, B, C\ldots$ et la règle d'Amat qui ont amené à reconsidérer le problème des coefficients $k_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''}$ de l'énergie potentielle dans le cas des molécules à symétrie axiale.

tion pour qu'un élément matriciel $(v_t\, l_t\, l_{t'}\, K|h'_2|v_t\, l_t \pm \Delta l_t,\, l_{t'} \pm \Delta l_{t'}\, K \pm \Delta K)$ soit différent de zéro. Cette condition s'écrit :

$$- \Delta K + \sum_t m_t\, \Delta l_t = pN \qquad (11)$$

p désigne un nombre entier positif, négatif ou nul, N l'ordre de l'axe de symétrie de la molécule ; $m_t = 1$ si la vibration dégénérée est du type E_1, $m_t = 2$, si elle est du type E_2....

Cette règle a été démontrée en utilisant la théorie des groupes et généralisée aux hamiltoniens d'ordre supérieur.

Remarques. — *a*) La définition de N soulève quelques difficultés lorsque l'axe de la molécule est un axe de rotation-réflexion. En fait nous désignons par N l'ordre de la rotation d'un angle $2\pi/N$ par rapport à laquelle sont définis les types de symétrie A, B, E_1, E_2, ... Les conventions généralement admises correspondent à :

$N = n$ pour les groupes C_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd} (n impair), S_{2n} (n impair).

$N = 2n$ pour les groupes D_{nd} (n pair), S_{2n} (n pair).

b) Dans le présent paragraphe et dans les expressions générales (12) et (13), nous écrivons A, B, E_1, E_2, E_3, sans préciser les indices g ou u, $'$ ou $''$, éventuellement nécessaires pour caractériser les types de symétrie de certains groupes particuliers. Nous écrivons de même A et B sans préciser les types A_1 ou A_2, B_1 ou B_2.

c) Rappelons enfin que pour les groupes possédant un axe de symétrie d'ordre 3 ou 4 on écrit E au lieu de E_1.

2. Nous donnons ci-dessous les expressions générales des coefficients $E^t_\pm$, $F^t_\pm$, $G^t_\pm$ différents de zéro en fonction des constantes moléculaires.

L'expression générale des coefficients $F^t_\pm$ et $G^t_\pm$ est la suivante :

$$\left.\begin{matrix} F^t_\pm \\ (t \text{ du type } E_1) \\ G^t_\pm \\ \left(t \text{ du type } E_{\frac{N}{2}-1}\right) \end{matrix}\right\} = \frac{-\hbar^2}{32\pi c I_x^2\, \lambda_t^{1/2}} \Big\{ \delta_1 \frac{3}{2I_z} \big[(a^{xz}_{t_1})^2 - (a^{xz}_{t_2})^2 + 2i a^{xz}_{t_1} a^{xz}_{t_2}\big] + 2 \underbrace{\sum_n \frac{3\lambda_t + \lambda_n}{\lambda_t - \lambda_n} \big[(\zeta^x_{t_1 n})^2 - (\zeta^x_{t_2 n})^2 \pm 2i \zeta^x_{t_1 n} \zeta^x_{t_2 n}\big]}_{\text{(de type } X)} \Big\}$$

$$- \frac{\hbar^{3/2}}{4 I_x^2} \Big\{ \underbrace{\sum_{t'} \frac{1 + 2\delta_{tt'}}{\lambda_{t'}^{3/4}} \big[k_{t_1 t_1 t'_1} a^{xx}_{t'_1} + k_{t_1 t_1 t'_2} a^{xx}_{t'_2} \pm i(k_{t_1 t_2 t'_1} a^{xx}_{t'_1} + k_{t_1 t_2 t'_2} a^{xx}_{t'_2})\big]}_{\text{(de type } X')}$$

$$+ \delta_2 \underbrace{\sum_n \frac{1}{4\lambda_n^{3/4}} \big[2k_{t_1 t_1 n} a^{xx}_n + \varepsilon k_{t_1 t_2 n} a^{xy}_n \pm i(k_{t_1 t_2 n} a^{xx}_n - 2\varepsilon k_{t_1 t_2 n} a^{xy}_n)\big]}_{\text{(du type } B)} \Big\}. \qquad (12)$$

$\delta_{tt'}$ désigne le symbole de Kronecker : $\delta_{tt'} = 0$ si $t \neq t'$ et $\delta_{tt'} = 1$ si $t = t'$.

Par ailleurs la signification des symboles X et X' et la valeur des facteurs δ_1, δ_2, ε qui diffèrent suivant les groupes de symétrie et suivant que l'on a affaire à $F^t_\pm$ ou à $G^t_\pm$ sont définies dans les tableaux ci-dessous.

COEFFICIENT $F^t_\pm$ (t DU TYPE E_1)

N	GROUPES	δ_1	X	X'	δ_2	ε
$N = 3$	C_3, C_{3h}, D_3, C_{3v}, D_{3h}, D_{3d}, S_6	$+1$	A	E	0	$+1$
$N = 4$	C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{4h}	$+1$	A	Contribution nulle [1].	$+1$	$+1$
	D_{2d}, S_4	0	B	Contribution nulle [1].	$+1$	$+1$
$N \geqslant 5$	C_N, C_{Nh}, D_N, C_{Nv}, D_{Nh}, $\underbrace{D_{Nd},\ S_{2N}}_{N \text{ impair}}$ ...	$+1$	A	E_2	0	$+1$
	$\underbrace{D_{\frac{N}{2}d},\ S_N}_{\frac{N}{2} \text{ pair}}$	0	B	E_2	0	$+1$

COEFFICIENT $G^t_\pm$ (t DU TYPE $E_{\frac{N}{2}-1}$; N PAIR)

N	GROUPES	δ_1	X	X'	δ_2	ε
$N = 4$	C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{4h}	0	B	Contribution nulle [1].	$+1$	-1
	D_{2d}, S_4	$+1$	A	Contribution nulle [1].	$+1$	-1
$N = 6$, 8, 10...	C_N, C_{Nh}, D_N, C_{Nv}, D_{Nh}	0	B	E_2	0	-1
	$\underbrace{D_{\frac{N}{2}d},\ S_N}_{\frac{N}{2} \text{ pair}}$	$+1$	A	E_2	0	-1

[1] Car $a^{\alpha\beta}_{t\sigma}$ ($\alpha, \beta = x$ ou y) est nul.

L'expression du coefficient $E^t_\pm$ est la suivante :

$$E^t_\pm \left(t \text{ du type } E_{\frac{N-1}{2}}\right) = \frac{-\hbar^2}{32\pi c I_x I_z \lambda_t^{1/2}} \left\{ \frac{3}{I_x} \left[a^{xx}_{t_1} a^{xz}_{t_1} \right.\right.$$

$$+ a^{xx}_{t_2} a^{yz}_{t_1} \pm i(- a^{xx}_{t_1} a^{yz}_{t_1} + a^{xx}_{t_2} a^{xz}_{t_1})]$$

$$+ 4 \sum_{\substack{t' \\ t' \neq t}} \frac{3\lambda_t + \lambda_{t'}}{\lambda_t - \lambda_{t'}} [\zeta^x_{t_1 t'_1} \zeta^z_{t_1 t'_1} + \zeta^x_{t_1 t'_2} \zeta^z_{t_1 t'_2} \pm i(\zeta^x_{t_1 t'_2} \zeta^z_{t_1 t'_1}$$

$$- \zeta^x_{t_1 t'_1} \zeta^z_{t_1 t'_2})] \Big\} - \frac{\hbar^{3/2}}{4 I_x I_z} \sum_{t''} \frac{1 + 2\delta_{tt''}}{\lambda_{t''}^{3/4}} [k_{t_1 t_1 t''_1} a^{xz}_{t''_1}$$

$$+ k_{t_2 t_2 t''_2} a^{yz}_{t''_1} \pm i(k_{t_1 t_1 t''_1} a^{yz}_{t''_1} + k_{t_2 t_2 t''_2} a^{xz}_{t''_1})] \quad (13)$$

Cette expression est très générale : la seule condition restrictive est que t soit du type $E_{\frac{N-1}{2}}$ (ce qui implique N impair). On remarque en particulier que la formule (13) ne contient aucun paramètre ajustable analogue aux facteurs δ_1, δ_2, ε de la formule (12) et qu'aucune restriction n'est imposée au type de symétrie de t' et t''.

Toutefois lorsqu'on calcule $E^t_\pm$ pour les différents groupes de symétrie, on s'aperçoit : 1) que le premier crochet est nul pour un certain nombre de groupes ; 2) que le deuxième et le troisième crochet ne sont différents de zéro que si t' et t'' appartiennent à des types de symétrie bien déterminés (voir Tableau III).

TABLEAU III

COEFFICIENT $E^t_\pm$.

GROUPES	TYPE DE SYMÉTRIE DE t	TERME EN $a^{\alpha\beta}_{t\sigma} a^{\alpha\beta}_{t\sigma'}$	TYPE DE SYMÉTRIE DE t'	t''
C_3, C_{3v}, D_3	E	$\neq 0$	E	E
S_6, D_{3d}	E_g	$\neq 0$	E_g	E_g
	E_u	$= 0$	E_u	E_g
C_5, C_{5v}, D_5	E_2	$= 0$	E_2	E_1
S_{10}, D_{5d}	E_{2g}	$= 0$	E_{2g}	E_{1g}
	E_{2u}	$= 0$	E_{2u}	E_{1g}
C_7, C_{7v}, D_7	E_3	$= 0$	E_3	E_1
S_{14}, D_{7d}	E_{3g}	$= 0$	E_{3g}	E_{1g}
	E_{3u}	$= 0$	E_{3u}	E_{1g}
etc....				

C) APPLICATION A QUELQUES MOLÉCULES PARTICULIÈRES. — A titre d'exemple nous donnerons ici l'expression des coefficients $F^t_\pm$, $G^t_\pm$, $E^t_\pm$ pour les modèles moléculaires suivants : X_3Y, X_3YZ,.., XY_4 pyramidal, XY_3 plan, X_3Y_4.

1) *Molécules* X_3Y (*ammoniac*) X_3YZ (*halogénures de méthyle*), X_3YZT (*cyanure de méthyle*), X_3YZTU (*méthyl acétylène*)....

Ces molécules appartiennent au groupe C_{3v}. Elles possèdent des vibrations non dégénérées n du type A_1 et des vibrations dégénérées t du type E. On a

$$F^t_\pm = \frac{-\hbar^2}{32\pi c I_x^2 \lambda_t^{1/2}} \left[\frac{3}{2} \frac{(\zeta^{xz}_{t_1})^2}{I_z} - 2 \sum_{\substack{n \\ (A_1)}} \frac{3\lambda_t + \lambda_n}{\lambda_t - \lambda_n} (\zeta^x_{t_2 n})^2 \right] \quad (14)$$

$$- \frac{\hbar^{3/2}}{4 I_x^2} \left[3 k_{t_1 t_1 t_1} \frac{a^{xx}_{t_1}}{\lambda_t^{3/4}} + \sum_{\substack{t' \\ t' \neq t}} k_{t_1 t_1 t'_1} \frac{a^{xx}_{t'_1}}{\lambda_{t'}^{3/4}} \right]$$

$$G^t_\pm = 0 \quad (15)$$

$$E^t_\pm = \frac{-\hbar^2}{32\pi c I_x I_z \lambda_t^{1/2}} \left[3 \frac{a^{xx}_{t_1} a^{xz}_{t_1}}{I_x} \right. \quad (16)$$

$$\left. + 4 \sum_{\substack{t' \\ t' \neq t}} \frac{3\lambda_t + \lambda_{t'}}{\lambda_t - \lambda_{t'}} \zeta^x_{t_1 t'_2} \zeta^z_{t_1 t'_2} \right]$$

$$- \frac{\hbar^{3/2}}{4 I_x I_z} \left[3 k_{t_1 t_1 t_1} \frac{a^{xz}_{t_1}}{\lambda_t^{3/4}} + \sum_{\substack{t' \\ t' \neq t}} k_{t_1 t_1 t'_1} \frac{a^{xz}_{t'_1}}{\lambda_{t'}^{3/4}} \right].$$

Le coefficient $F^t_\pm$ a été calculé par Nielsen [13] ([1]). Son résultat et le nôtre diffèrent sur deux points, à savoir :

la formule (14) contient un terme supplémentaire en ak ;

les coefficients donnés par les 2 formules sont de signes contraires.

Nous remarquerons à ce sujet que le coefficient $F^t_\pm$ n'est autre que la constante q^0 de dédoublement du type l (voir IIe partie, paragraphe D). Nous avons déjà signalé dans une publication concernant les molécules linéaires [14] que le signe de la constante q^0 devait être changé dans les formules de la référence [13].

2) *Molécule* XY_3 *plane* (*trifluorure de bore*). — Cette molécule appartient au groupe D_{3h}. Elle possède une vibration non dégénérée n du type A''_2, une vibration non dégénérée n' du type A'_1 et deux vibrations dégénérées t et t' du type E' on a :

$$F^t_\pm = \frac{\hbar^2}{16\pi c I_x^2 \lambda_t^{1/2}} \left[\frac{3\lambda_t + \lambda_n}{\lambda_t - \lambda_n} (\zeta^x_{t_2 n})^2 \right]$$

$$- \frac{\hbar^{3/2}}{4 I_x^2} \left[3 k_{t_1 t_1 t_1} \frac{a^{xx}_{t_1}}{\lambda_t^{3/4}} + k_{t_1 t_1 t'_1} \frac{a^{xx}_{t'_1}}{\lambda_{t'}^{3/4}} \right]. \quad (17)$$

$$G^t_\pm = E^t_\pm = 0 \quad (18)$$

l'élément orienteur des bases dégénérées étant un plan σ_v ou un axe C_2, intersection d'un plan σ_v et du plan σ_h [11].

([1]) Notons que la formule obtenue par Nielsen n'est pas valable pour une molécule quelconque appartenant au groupe C_{3v}. Tout comme notre formule (14) elle est applicable aux molécules X_3Y, X_3YZ..., Le calcul général développé dans le paragraphe précédent montre que ces formules doivent être modifiées si l'on considère les molécules C_{3v} susceptibles de posséder des vibrations du type A_2.

3) *Molécule XY_4 pyramidale.* — Cette molécule appartient au groupe C_{4v}. Elle possède : deux vibrations non dégénérées du type A_1 ; trois vibrations non dégénérées des types B_1 ou B_2 [1] ; deux vibrations dégénérées du type E.

Si l'on choisit un plan σ_v pour « orienter » les bases dégénérées on obtient :

$$F^t_\pm = \frac{-\hbar^2}{32\pi c I_x^2\,\lambda_t^{1/2}}\left[\frac{3}{2}\frac{(a^{xz}_{t_1})^2}{I_z} - 2\sum_{\substack{n\\(A_1)}}\frac{3\lambda_t+\lambda_n}{\lambda_t-\lambda_n}(\zeta^x_{t_2 n})^2\right] \tag{19}$$
$$-\frac{\hbar^{3/2}}{16 I_x^2}\left[2\sum_{\substack{n\\(B_1)}} k_{t_1t_1n}\frac{a^{xx}_n}{\lambda_n^{3/4}} + \sum_{\substack{n\\(B_2)}} k_{t_1t_2n}\frac{a^{xy}_n}{\lambda_n^{3/4}}\right]$$

$$G^t_\pm = \frac{-\hbar^2}{16\pi c I_x^2\,\lambda_t^{1/2}}\left[\sum_{\substack{n\\(B_2)}}\frac{3\lambda_t+\lambda_n}{\lambda_t-\lambda_n}(\zeta^x_{t_1n})^2 - \sum_{\substack{n\\(B_1)}}\frac{3\lambda_t+\lambda_n}{\lambda_t-\lambda_n}(\zeta^x_{t_2n})^2\right] \tag{20}$$
$$-\frac{\hbar^{3/2}}{16 I_x^2}\left[2\sum_{\substack{n\\(B_1)}} k_{t_1t_1n}\frac{a^{xx}_n}{\lambda_n^{3/4}} - \sum_{\substack{n\\(B_2)}} k_{t_1t_2n}\frac{a^{xy}_n}{\lambda_n^{3/4}}\right]$$

$$E^t_\pm = 0. \tag{21}$$

C'est J. de Heer [15] qui, le premier, a signalé l'existence de deux possibilités de dédoublement du type l dans les molécules XY_4. Il a calculé les coefficients $F^t_\pm$ et $G^t_\pm$ mais il est difficile de retenir ses résultats pour plusieurs raisons : la fonction potentielle utilisée par de Heer est incomplète ; des erreurs de signe se sont glissées dans le calcul ; l'orientation choisie pour les coordonnées dégénérées est peu commode.

4) *Molécule X_3Y_4 (allène).* — Molécule du groupe D_{2d}, elle possède des vibrations non-dégénérées n des types A_1, B_1, B_2 et des vibrations dégénérées du type E. On a, si on choisit pour élément orienteur [2] un plan σ_d :

$$F^t_\pm = \frac{-\hbar^2}{16\pi c I_x^2\,\lambda_t^{1/2}}\left[\sum_{\substack{n\\(B_1)}}\frac{3\lambda_t+\lambda_n}{\lambda_t-\lambda_n}(\zeta^x_{t_1n})^2 - \sum_{\substack{n\\(B_2)}}\frac{3\lambda_t+\lambda_n}{\lambda_t-\lambda_n}(\zeta^x_{t_2n})^2\right]$$
$$-\frac{\hbar^{3/2}}{16 I_x^2}\left[2\sum_{\substack{n\\(B_2)}} k_{t_1t_1n}\frac{a^{xx}_n}{\lambda_n^{3/4}} + \sum_{\substack{n\\(B_1)}} k_{t_1t_2n}\frac{a^{xy}_n}{\lambda_n^{3/4}}\right] \tag{22}$$

$$G^t_\pm = \frac{-\hbar^2}{32\pi c I_x^2\,\lambda_t^{1/2}}\left[\frac{3}{2}\frac{(a^{xz}_{t_1})^2}{I_z} - 2\sum_{\substack{n\\(A_1)}}\frac{3\lambda_t+\lambda_n}{\lambda_t-\lambda_n}(\zeta^x_{t_2n})^2\right] \tag{23}$$
$$-\frac{\hbar^{3/2}}{16 I_x^2}\left[2\sum_{\substack{n\\(B_2)}} k_{t_1t_1n}\frac{a^{xx}_n}{\lambda_n^{3/4}} - \sum_{\substack{n\\(B_1)}} k_{t_1t_2n}\frac{a^{xy}_n}{\lambda_n^{3/4}}\right]$$

$$E^t_\pm = 0. \tag{24}$$

[1] B_1 et B_2 caractérisent respectivement les vibrations symétriques et antisymétriques par rapport à un plan σ_v passant par l'axe de la molécule : il y a deux vibrations du type B_1 et une du type B_2, si l'on choisit pour plan σ_v un plan (XY_2) contenant deux noyaux Y ; il y a deux vibrations du type B_2 et une du type B_1, si l'on choisit pour plan σ_v l'un des plans bissecteurs des plans (XY_2).

[2] C'est-à-dire si les coordonnées normales dégénérées sont choisies de telle façon que q_{t_1} et q_{t_2} soient respectivement symétriques et antisymétriques vis-à-vis de la réflexion par rapport à un plan σ_d.

D) Dédoublements et résonances. — D'une manière tout à fait générale, on donne le nom de « résonances essentielles » [1] aux effets liés à des éléments matriciels $(\Gamma|h'_n|\Gamma')$ qui, comme les éléments (10), sont diagonaux par rapport aux nombres quantiques v_s. De tels éléments relient deux niveaux qui possèdent à l'ordre zéro des énergies voisines.

On peut montrer [16], [17] que l'effet lié à un élément $(\Gamma|h'_n|\Gamma')$ donné est d'autant plus important que la différence $(\Gamma|H'|\Gamma) - (\Gamma'|H'|\Gamma')$ est plus petite. Deux cas sont à distinguer :

1) si $(\Gamma|H'|\Gamma) = (\Gamma'|H'|\Gamma')$, on se trouve en présence d'une dégénérescence essentielle qui est levée par l'élément $(\Gamma|h'_n|\Gamma')$. On dit qu'il y a « dédoublement » ; l'effet est alors maximum et un élément $(\Gamma|h'_2|\Gamma')$ contribue à l'énergie au second ordre, (*fig.* 1*a*).

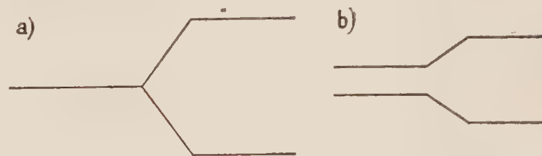


Fig. 1.

2) Nous réserverons le nom de « résonances » aux cas où il n'y a pas « dédoublement ». C'est-à-dire aux cas où $(\Gamma|H'|\Gamma) - (\Gamma'|H'|\Gamma')$ est petit mais différent de zéro. L'effet est alors beaucoup moins important et en général l'élément $(\Gamma|h'_2|\Gamma')$ contribue à l'énergie à un ordre supérieur au second (*fig.* 1*b*).

Les éléments matriciels $(\Gamma|h'_2|\Gamma')$ étudiés dans le présent article sont donc susceptibles de donner lieu aux effets suivants :

1) *Résonances et dédoublements rotationnels du type l « 2, 2 ».*

(C'est-à-dire : $\Delta l_t = \pm 2$, $\Delta K = \pm 2$) ; ils sont dus aux éléments (10*a*) et existent pour une molécule à symétrie axiale quelconque. Il y a dédoublement pour $l_t = \mp 1$, $K = \mp 1$ et résonance dans les autres cas.

2) *Résonances et dédoublements rotationnels du type l « 2, — 2 ».*

Ils sont dus aux éléments (10*b*) et n'existent que pour les molécules possédant un axe d'ordre pair. Il y a dédoublement pour $l_t = \mp 1$, $K = \pm 1$, et résonance dans les autres cas.

3) *Résonances rotationnelles du type l « 2, — 1 ».* Elles sont liées aux éléments (10*c*) et n'existent

[1] On appelle par ailleurs « résonances accidentelles » les effets liés à des éléments matriciels $(\Gamma|h'_n|\Gamma')$ reliant deux niveaux $(v_s, v_{s'},...)$ et $(v_s + \Delta v_s, v_{s'} + \Delta v_{s'},...)$ possédant accidentellement des énergies voisines du fait des valeurs particulières de certaines constantes moléculaires.

que pour les molécules possédant un axe d'ordre impair. Ce dernier effet ne peut pas donner lieu à un dédoublement.

TROISIÈME PARTIE

Cas particulier des molécules linéaires. — Les molécules linéaires peuvent être considérées comme un cas particulier des molécules à symétrie axiale ($N = \infty$). Sayvetz a montré qu'il fallait alors écrire :

$$K = l = \sum_t l_t.$$

Il en résulte immédiatement que parmi les éléments matriciels (6) seul l'élément (6*f*) est susceptible d'exister ; il s'écrit

$$\begin{aligned}(v_t\, l_t | h'_{22} | v_t\, l_t \pm 2) &\\ = F^t_\pm\, hc \{ [J(J+1) - l_t\,(l_t \pm 1)]\, [J(J+1) &\\ - (l_t \pm 1)\,(l_t \pm 2)]\,(v_t \pm l_t + 2)\,(v_t \mp l_t) \}^{1/2}. &\quad (25)\end{aligned}$$

On trouve :

$$F^t_\pm = \frac{\hbar^2}{32\pi c I_x^2\, \lambda_t^{1/2}} \left[2 \sum_n \frac{3\lambda_t + \lambda_n}{\lambda_t - \lambda_n} (\zeta^x_{t_2 n})^2 \right]. \quad (26)$$

Le coefficient $F^t_\pm$ est identique à la constante q^0 de dédoublement du type l (1) ; compte tenu des relations entre les $\zeta^\alpha_{t\sigma t'\sigma'}$ ([10] eq. 19a'') d'une molécule linéaire, il peut facilement se mettre sous la forme habituelle [13], [14]

$$F^t_\pm = q^0 = -\frac{B_e^2}{2\omega_t} \left[1 + 4 \sum_n (\zeta^x_{tn})^2 \frac{\omega_t^2}{\omega_n^2 - \omega_t^2} \right]. \quad (27)$$

Nous rappelons que $B_e = \dfrac{h}{8\pi^2\, c I_x}$

et $\lambda_t^{1/2} = 2\pi c \omega_t$.

QUATRIÈME PARTIE

Utilisation des résultats précédents pour l'interprétation des spectres de vibration-rotation et de rotation pure. — A) MOLÉCULES LINÉAIRES. — Le dédoublement du type l est un effet connu depuis longtemps. C'est Herzberg [18] qui le premier a noté, dans le cas des niveaux $\pi(l_t = \pm 1)$ des molécules linéaires, la similitude entre l'effet qu'il a nommé dédoublement du type l et le dédoublement du type Λ des niveaux d'énergie électronique des molécules diatomiques ; cet effet est en réalité un *dédoublement rotationnel* « 2, 2 » tel que nous l'avons défini dans la deuxième partie (§ D). Nielsen et Shaffer [19] ont publié une étude complète de ce phénomène et calculé la constante q du dédoublement (1).

Nielsen, Amat et Goldsmith [24] firent appel à la *résonance rotationnelle* « 2, 2 » pour expliquer certaines anomalies de la constante de distorsion centrifuge des molécules linéaires. Comme nous l'avons déjà signalé, cette résonance est d'un ordre de grandeur beaucoup plus faible que le dédoublement rotationnel « 2, 2 » et, par suite, ne se manifeste que par des effets expérimentaux beaucoup plus fins ; (le dédoublement se traduit par une modification de la constante d'inertie B, la résonance par une modification de la constante de distorsion centrifuge D).

Enfin la distinction entre *résonances et dédoublements vibrationnels* et rotationnels du type l a été définie par Amat et Nielsen [22].

B) MOLÉCULES A SYMÉTRIE AXIALE. — La théorie du dédoublement du type l « 2, 2 » établie dans le cas des molécules linéaires fut étendue par Nielsen [20] aux molécules à symétrie axiale. Toutefois d'un point de vue expérimental, si le dédoublement du type l « 2, 2 » des molécules linéaires est un effet facilement observable dans le spectre infrarouge de ces molécules, il n'en est plus de même pour les molécules à symétrie axiale par suite de la complexité de leur spectre de vibration-rotation. Jusqu'à présent, c'est surtout dans le domaine des microondes (spectres de rotation pure) qu'il a été possible d'observer cet effet. C'est aussi dans ce même domaine que l'on a pu observer les effets dus à la résonance « 2, — 1 ».

En ce qui concerne le dédoublement et la résonance « 2, — 2 », il n'a pas encore été possible d'en vérifier expérimentalement l'existence, car la molécule la plus accessible parmi celles possédant un axe d'ordre quatre est l'allène qui, malheureusement, ne présente pas de spectre de rotation pure.

Spectres microondes. — Le dédoublement du type l « 2, 2 » est un effet facilement observable dans les transitions $\Delta J = +1$, $\Delta K = 0$, si la molécule à symétrie axiale se trouve dans un état vibrationnel excité (avec $|l_t| = 1$).

Une transition de ce type a été observée par Kessler, Ring, Trambarulo et Gordy [25] dans le cas des molécules de cyanure et d'isocyanure de méthyle. Le spectre a été interprété *qualitativement* par Nielsen [26] en tenant compte dans le calcul

(1) Notons que la valeur en nombre d'onde du dédoublement a été écrite suivant les cas $\Delta\nu = qJ(J+1)$ [18] ou $\Delta\nu = 2q^0\, J(J+1)\,(v_t+1)$ [13], [14].

(1) Bien d'autres travaux sont à signaler relatifs au dédoublement du type l des molécules linéaires. Citons en particulier les études faites : sur la variation de q en fonction du nombre quantique J par Nielsen [23] ;
sur le signe de q par Amat, Grenier-Besson et Cummins [14] ;
sur l'effet simultané du dédoublement du type l et de la résonance de Fermi du gaz carbonique par de Heer et Nielsen [21].

des niveaux d'énergie : du dédoublement du type l « 2, 2 » ; de la résonance du type l « 2, 2 » ; de certains termes diagonaux de l'hamiltonien du troisième ordre.

La théorie de Nielsen a été ensuite utilisée systématiquement pour interpréter le spectre de rotation pure des molécules à symétrie ternaire dans un état vibrationnel excité. Nous citerons en particulier l'étude du spectre du méthyl-acétylène par Trambarulo et Gordy [27], du trifluoro méthyl-acétylène par Anderson, Trambarulo, Sheridan et Gordy [28].

Cette théorie permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'aspect général du spectre mais les valeurs ainsi obtenues pour certains paramètres moléculaires sont inacceptables (on trouve en particulier des coefficients $\zeta_{s\sigma s'\sigma'}$ dont la valeur absolue est supérieure à 1). Une théorie plus complète vient d'être développée par Maës (1), qui inclut dans la matrice de l'énergie tous les éléments diagonaux de l'hamiltonien transformé du troisième ordre et aussi les éléments de résonance du type l « 2, — 1 » que nous avons calculés dans la seconde partie de cet article.

Cette théorie permet de rendre compte *quantitativement* des effets observés dans les spectres du cyanure et de l'isocyanure de méthyle. Elle devrait permettre également de résoudre les difficultés rencontrées dans les spectres des autres molécules à symétrie ternaire.

Spectres infrarouges. — Jusqu'ici le dédoublement du type l « 2, 2 » n'a été observé dans l'infrarouge que dans le cas où il se trouve accentué par l'existence simultanée d'une résonance de Coriolis. Ce phénomène a été nommé par Nielsen [30] « dédoublement du type l géant » et mis en évidence expérimentalement dans le spectre de l'ammoniac par Garing, Nielsen et Narahari Rao [29].

Je tiens à remercier ici M. G. Amat qui a dirigé les diverses étapes de ce travail. Je remercie également M. L. Henry qui a bien voulu se charger de l'étude de la molécule pyramidale XY_4 afin que nous puissions comparer nos résultats à ceux obtenus par J. de Heer.

Note ajoutée à la correction des épreuves. — Divers dédoublements et résonances rotationnels du type l ont été mis en évidence par W. S. Benedict dans son étude du spectre infrarouge de l'ammoniac :

1) Le dédoublement du type l « 2,2 » a été observé dans la bande $\nu_2 + \nu_3$ où il n'est pas accentué par une résonance accidentelle [31].

2) La résonance « 2,2 » a été observée en même temps que le dédoublement dans la bande $\nu_2 + \nu_4$ [32].

D'autres exemples de résonance « 2,2 » ont été signalés dans les bandes $2\nu_4^0$ et $2\nu_4^2$ [33]

3) La résonance « 2,-1 », dont la présente étude a révélé l'existence a également été utilisée dans l'interprétation des spectres [34].

4) Le dédoublement « 2,-4 » (effet lié à l'hamiltonien du 3e ordre) a été observé pour les niveaux $K = 2$ [31].

Appendice I. — Pour calculer ses éléments matriciels, il est commode d'exprimer h'_{22} en fonction des opérateurs vibrationnels V et rotationnels R suivants :

$$\begin{aligned}
V^{(n)} &= \frac{1}{2}\left(q_n^2 + \frac{p_n^2}{\hbar^2}\right)\\
V_0^{(t)} &= \frac{1}{2}\left(q_{t_1}^2 + \frac{p_{t_1}^2}{\hbar^2} + q_{t_2}^2 + \frac{p_{t_2}^2}{\hbar^2}\right)\\
V_{\pm 2}^{(t)} &= \frac{1}{2}\left(q_{t_2}^2 + \frac{p_{t_2}^2}{\hbar^2} - q_{t_1}^2 - \frac{p_{t_1}^2}{\hbar^2}\right) \pm i\left(q_{t_1} q_{t_2} + \frac{p_{t_1} p_{t_2}}{\hbar^2}\right)\\
R_0^{(z)} &= \frac{P_z^2}{\hbar^2} \qquad \text{(A1)}\\
R_0^{(x,y)} &= \frac{1}{\hbar^2}(P_x^2 + P_y^2)\\
R_{\pm 1} &= \frac{1}{\hbar^2}[(P_x P_z + P_z P_x) \pm i(P_y P_z + P_z P_y)]\\
R_{\pm 2} &= \frac{1}{\hbar^2}[P_x^2 - P_y^2 \pm i(P_x P_y + P_y P_x)].
\end{aligned}$$

Les opérateurs $V^{(n)}$, $V_0^{(t)}$, $R_0^{(z)}$, $R_0^{(x,y)}$ sont diagonaux.

$V_{\pm 2}^{(t)}$ ne possède que des éléments $(l_t|l_t \pm 2)$ et $R_{\pm \Delta K}$ ne possède que des éléments $(K|K \pm \Delta K)$.

C'est ainsi que l'on a :

$$\begin{aligned}
(v_n|V^{(n)}|v_n) &= v_n + (1/2)\\
(v_t\, l_t|V_0^{(t)}|v_t\, l_t) &= (v_t + 1)\\
(v_t\, l_t|V_{\pm 2}^{(t)}|v_t, l_t \pm 2) &= [(v_t \pm l_t + 2)(v_t \mp l_t)]^{1/2}\\
(K|R_0^{(z)}|K) &= K^2 \qquad \text{(A2)}\\
(K|R_0^{x,y}|K) &= [J(J+1) - K^2]\\
(K|R_{\pm 1}|K \pm 1) &= (2K \pm 1)[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}\\
(K|R_{\pm 2}|K \pm 2) &= \{[J(J+1) - K(K \pm 1)]\\
&\qquad [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]\}^{1/2}
\end{aligned}$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned}
\frac{h'_{22}}{hc} = \sum_{+-}\sum_{n,t}\{ & A_\pm^{t,z} V_{\pm 2}^{(t)} R_0^{(z)} + A_\pm^{t,xy} V_{\pm 2}^{(t)} R_0^{(x,y)}\\
& + B_\pm^{(n)} V^{(n)} R_{\pm 1} + B_\pm^{(t)} V_0^{(t)} R_{\pm 1}\\
& + C_\pm^{(n)} V^{(n)} R_{\pm 2} + C_\pm^{(t)} V_0^{(t)} R_{\pm 2}\\
& + D_\pm^{(t)} V_{\pm 2}^{(t)} R_{\pm 1} \qquad \text{(A3)}\\
& + E_\pm^{(t)} V_{\pm 2}^{(t)} R_{\mp 1}\\
& + F_\pm^{(t)} V_{\pm 2}^{(t)} R_{\pm 2}\\
& + G_\pm^{(t)} V_{\pm 2}^{(t)} R_{\mp 2}\} + \text{opérateurs diagonaux.}
\end{aligned}$$

(1) Ce sont les résultats développés dans la deuxième partie de cet article qui ont suggéré à Maes la possibilité d'existence d'une résonance du type l« 2, — 1 » dans le spectre du cyanure et de l'isocyanure de méthyle.

On peut facilement calculer les coefficients $A^{\cdots}_{\cdots}$ $B^{\cdots}_{\cdots}$, etc... en fonction des ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{ab}$, ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}$ en utilisant les équations (A1) et les deux relations suivantes :

$$mM + nN = \frac{m+n}{2}(M+N) + \frac{m-n}{2}(M-N)$$

$$mM + nN = \frac{m-in}{2}(M+iN) + \frac{m+in}{2}(M-iN). \quad \text{(A4)}$$

L'expression de $F^t_\pm$ en fonction des ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}$ est ${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{ab}$ a été donnée dans le texte, nous donnerons ici l'expression des deux autres coefficients non nuls $E^t_\pm$ et $G^t_\pm$.

$$E^t_\pm = -\frac{\hbar}{16\pi c}\Big\{ {}^{xz}_{(2)}Y_{t_1t_1} + \hbar^2\, {}^{xz}_{(2)}Y^{t_1t_1} - {}^{xz}_{(2)}Y_{t_2t_2} - \hbar^2\, {}^{xz}_{(2)}Y^{t_2t_2} - {}^{yz}_{(2)}Y_{t_1t_2} - \hbar^2\, {}^{yz}_{(2)}Y^{t_1t_2} \pm i\big({}^{xz}_{(2)}Y_{t_1t_2} + \hbar^2\, {}^{xz}_{(2)}Y^{t_1t_2} - {}^{yz}_{(2)}Y_{t_2t_2} - \hbar^2\, {}^{yz}_{(2)}Y^{t_2t_2} + {}^{yz}_{(2)}Y_{t_1t_1} + \hbar^2\, {}^{yz}_{(2)}Y^{t_1t_1}\big)\Big\}. \quad \text{(A5)}$$

$$G^t_\pm = -\frac{\hbar}{32\pi c}\Big\{ {}^{xx}_{(2)}Y_{t_1t_1} + \hbar^2\, {}^{xx}_{(2)}Y^{t_1t_1} - {}^{xx}_{(2)}Y_{t_2t_2} - \hbar^2\, {}^{xx}_{(2)}Y^{t_2t_2} - {}^{yy}_{(2)}Y_{t_1t_1} - \hbar^2\, {}^{yy}_{(2)}Y^{t_1t_1} + {}^{yy}_{(2)}Y_{t_2t_2} + \hbar^2\, {}^{yy}_{(2)}Y^{t_2t_2} - 2\big({}^{xy}_{(2)}Y_{t_1t_2} + \hbar^2\, {}^{xy}_{(2)}Y^{t_1t_2}\big) \pm i\big({}^{xx}_{(2)}Y_{t_1t_2} + \hbar^2\, {}^{xx}_{(2)}Y^{t_1t_2} - {}^{yy}_{(2)}Y_{t_1t_2} - \hbar^2\, {}^{yy}_{(2)}Y^{t_1t_2}\big) \mp 2i\big({}^{xy}_{(2)}Y_{t_2t_2} + \hbar^2\, {}^{xy}_{(2)}Y^{t_2t_2} - {}^{xy}_{(2)}Y_{t_1t_1} - \hbar^2\, {}^{xy}_{(2)}Y^{t_1t_1}\big)\Big\}. \quad \text{(A6)}$$

Appendice II. — Coefficients ${}^{\cdots}_{(2)}Y^{\cdots}_{\cdots}$ de l'hamiltonien h'_2

$$\hbar^2\, {}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{aa} = \frac{\hbar}{I_\alpha I_\beta}\sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}} \zeta^\alpha_{am}\zeta^\beta_{am}\frac{\lambda_a^{1/2}}{\lambda_a-\lambda_m} + \frac{\pi c\hbar^{1/2}}{I_\alpha I_\beta}\left[k_{aaa}\frac{a_a^{\alpha\beta}}{\lambda_a^{3/4}} + \underset{\substack{(s_a=s_b)\\ (\sigma_a\neq\sigma_b)}}{k_{aab}}\frac{a_b^{\alpha\beta}}{3\lambda_a^{3/4}} + \sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}} k_{aam}\frac{a_m^{\alpha\beta}\lambda_a}{\lambda_m^{3/4}(4\lambda_a-\lambda_m)}\right]. \quad \text{(A7)}$$

$$\underset{\substack{(s_a=s_b)\\ (\sigma_a\neq\sigma_b)}}{\hbar^2\, {}^{\alpha\beta}_{(2)}Y^{ab}} = \frac{\hbar}{I_\alpha I_\beta}\sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}}(\zeta^\alpha_{am}\zeta^\beta_{bm} + \zeta^\beta_{am}\zeta^\alpha_{bm})\frac{\lambda_a^{1/2}}{\lambda_a-\lambda_m} + \frac{\pi c\hbar^{1/2}}{I_\alpha I_\beta}\left[(2k_{aab}\,a_a^{\alpha\beta} + 2k_{abb}\,a_b^{\alpha\beta})\frac{1}{3\lambda_a^{3/4}} + \sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}} k_{abm}\frac{a_m^{\alpha\beta}\lambda_a}{\lambda_m^{3/4}(4\lambda_a-\lambda_m)}\right] \quad \text{(A8)}$$

$${}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{aa} = -\frac{\hbar}{2I_\alpha I_\beta\lambda_a^{1/2}}\left(A'^{\alpha\beta}_{aa} - \sum_\delta\frac{a_a^{\alpha\delta}a_a^{\beta\delta}}{I_\delta} - \sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}}\zeta^\alpha_{am}\zeta^\beta_{am}\frac{\lambda_a+\lambda_m}{\lambda_a-\lambda_m}\right) + \frac{\pi c\hbar^{1/2}}{I_\alpha I_\beta}\left[2k_{aaa}\frac{a_a^{\alpha\beta}}{\lambda_a^{3/4}} + \underset{\substack{(s_a=s_b)\\ (\sigma_a\neq\sigma_b)}}{2k_{aab}}\frac{a_b^{\alpha\beta}}{3\lambda_a^{3/4}} + \sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}} k_{aam}\,a_m^{\alpha\beta}\frac{3\lambda_a-\lambda_m}{\lambda_m^{3/4}(4\lambda_a-\lambda_m)}\right]. \quad \text{(A9)}$$

$$\underset{\substack{(s_a=s_b)\\ (\sigma_a\neq\sigma_b)}}{{}^{\alpha\beta}_{(2)}Y_{ab}} = -\frac{\hbar}{2I_\alpha I_\beta\lambda_a^{1/2}}\left[A'^{\alpha\beta}_{ab} + A'^{\alpha\beta}_{ba} - \sum_\delta\frac{a_a^{\alpha\delta}a_b^{\beta\delta} + a_b^{\alpha\delta}a_a^{\beta\delta}}{I_\delta} - \sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}}(\zeta^\alpha_{am}\zeta^\beta_{bm} + \zeta^\alpha_{bm}\zeta^\beta_{am})\frac{\lambda_a+\lambda_m}{\lambda_a-\lambda_m}\right] + \frac{\pi c\hbar^{1/2}}{I_\alpha I_\beta}\left[(2k_{aab}\,a_a^{\alpha\beta} + 2k_{abb}\,a_b^{\alpha\beta})\frac{2}{3\lambda_a^{3/4}} + \sum_{\substack{m\\ s_m\neq s_a}} k_{abm}\,a_m^{\alpha\beta}\frac{3\lambda_a-\lambda_m}{\lambda_m^{3/4}(4\lambda_a-\lambda_m)}\right]. \quad \text{(A10)}$$

Ces formules sont valables aussi bien pour une vibration $s_a = n$ non dégénérée que pour une vibration $s_a = s_b = t$ dégénérée. On fera toutefois les 2 remarques suivantes : les coefficients (A8) et (A10) ne peuvent exister que si la vibration $s_a = s_b$ est dégénérée on posera alors $s_a = t_1$, $s_b = t_2$; les coefficients k_{aab} sont nuls dans (A7) et (A9) si la vibration $s_a = n$ est non dégénérée.

Manuscrit reçu le 5 février 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SHAFFER (W. H.), NIELSEN (H. H.) et THOMAS (L. H.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1051.
[2] AMAT (G.), GOLDSMITH (M.) et NIELSEN (H. H.) *J. Chem. Physics.*, 1957, **27**, 838.
[3] MAES (S.), *Thèse* à paraître aux *Cahiers de Physique.*
[4] AMAT (G.) et NIELSEN (H. H.), *J. Chem. Physics.*, 1957, **27**, 845.
[5] AMAT (G.), et NIELSEN (H. H.), *J. Chem. Physics*, 1958, **29**, 665.
[6] GRENIER-BESSON (M.-L.), AMAT (G.) et MAES (S.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 781.
[7] SHAFFER (W. H.), *J. Chem. Physics*, 1941, **9**, 607.
[8] HENRY (L.) et AMAT (G.) " The cubic anharmonic potential function of polyatomic molecules " (à paraître au *J. molecular Spectroscopy*).
[9] HERMAN (R. C.), et SHAFFER (W. H.), *J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 30.
[10] AMAT (G.), et HENRY (L.), *Cahier de Physique*, 1958, **95**, 273.
[11] HENRY (L.) et AMAT (G.), Sur les coefficients d'interaction entre la vibration et la rotation dans les molécules polyatomiques. II (à paraître aux *Cahiers de Physique*).
[12] AMAT (G.), *C. R. Acad. Sc.* ; 1960, **250**, 1439.
[13] NIELSEN (H. H.), *Rev. Mod. Physics.*, 1951, **23**, 90.
[14] AMAT (G.), GRENIER-BESSON (M.-L.), et CUMMINS (H. Z.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2 380.
[15] DE HEER (J.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 4.
[16] AMAT (G.) et NIELSEN (H. H.), Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. V (à paraître au *J. Chem. Physics*).
[17] AMAT (G.), *Cahier de Physique*, 1957, **77**, 25.
[18] HERZBERG (G.), *Rev. Mod. Physics*, 1942, **14**, 219.
[19] NIELSEN (H. H.) et SHAFFER (W. H.), *J. Chem. Physics*, 1943, **11**, 140.
[20] NIELSEN (H. H.), *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1961.
[21] DE HEER (J.), et NIELSEN (H. H), *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 101.
[22] AMAT (G.), et NIELSEN (H. H.), *J. molecular Spectroscopy*, 1958, **2**, 152.
[23] NIELSEN (H. H.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 601.
[24] NIELSEN (H. H.), AMAT (G.), et GOLDSMITH (M.), *J. Chem. Physics*, 1957, **26**, 1060.
[25] KESSLER (M.), RING (H.), TRAMBARULO (R.), et GORDY (W.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 54.
[26] NIELSEN (H. H.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 130.
[27] TRAMBARULO (R.) et GORDY (W.), *J. Chem. Physics*, 1950, **18**, 1613.
[28] ANDERSON (W. E.), TRAMBARULO (R.), SHERIDAN (J.), et GORDY (W.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 58.
[29] GARING (J. S.), NIELSEN (H. H.), et NARAHARI RAO (K.), *J. molecular Spectroscopy*, 1959, **3**, 5, 496.
[30] NIELSEN (H. H.). *J. Phys. Rad.* 1960, **21**, 125,
[31] BENEDICT (W. S.), PLYLER (E. K.), et TIDWELL (E. D.), *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, 1958, **61**, 123.
[32] BENEDICT (W. S.), PLYLER (E. K.), et TIDWELL (E. D.), *J. Chem. Phys.*, 1958. **29**, 829.
[33] BENEDICT (W. S.), PLYLER (E. K.), et TIDWELL (E. D.), *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 32.
[34] BENEDICT (W. S.), *Invited Paper au Symposium sur la Structure et la Spectroscopie Moléculaires*, Columbus, Ohio, juin 1960.

LETTRES A LA RÉDACTION

MISE EN ÉVIDENCE D'UN PROCESSUS DE CONTAMINATION ISOTOPIQUE DANS LES SÉPARATEURS ÉLECTROMAGNÉTIQUES D'ISOTOPES

Par R. Bernas,
Laboratoire de Physique Nucléaire.
Faculté des Sciences, Orsay.

et C. Cassignol,
Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay.

L'expérience décrite dans cette note à permis de mettre en évidence un phénomène responsable de la contamination d'un isotope donné par l'isotope de masse immédiatement supérieure, lors de la séparation électromagnétique des isotopes.

Le dispositif expérimental utilisé était le séparateur à double déviation magnétique réalisé par l'un de nous au Laboratoire de Physique Nucléaire de la Faculté des Sciences à Orsay [1] (*fig.* 1).

Cet appareil est constitué par la mise en cascade de deux étages de déviation magnétique. Le premier étage est un secteur symétrique à 60° en champ uniforme, identique au Séparateur de Saclay dans sa version primitive [2], suivi d'un analyseur inhomogène du type Siegbahn et Svartholm à indice 0,5 et à déviation de 180° ; les points images et objet de cet analyseur étant à l'extérieur du champ. L'image de la fente de la source d'ions, donnée par le premier étage, pour une masse déterminée, constitue l'objet pour le second étage. Une plaque métallique portant une

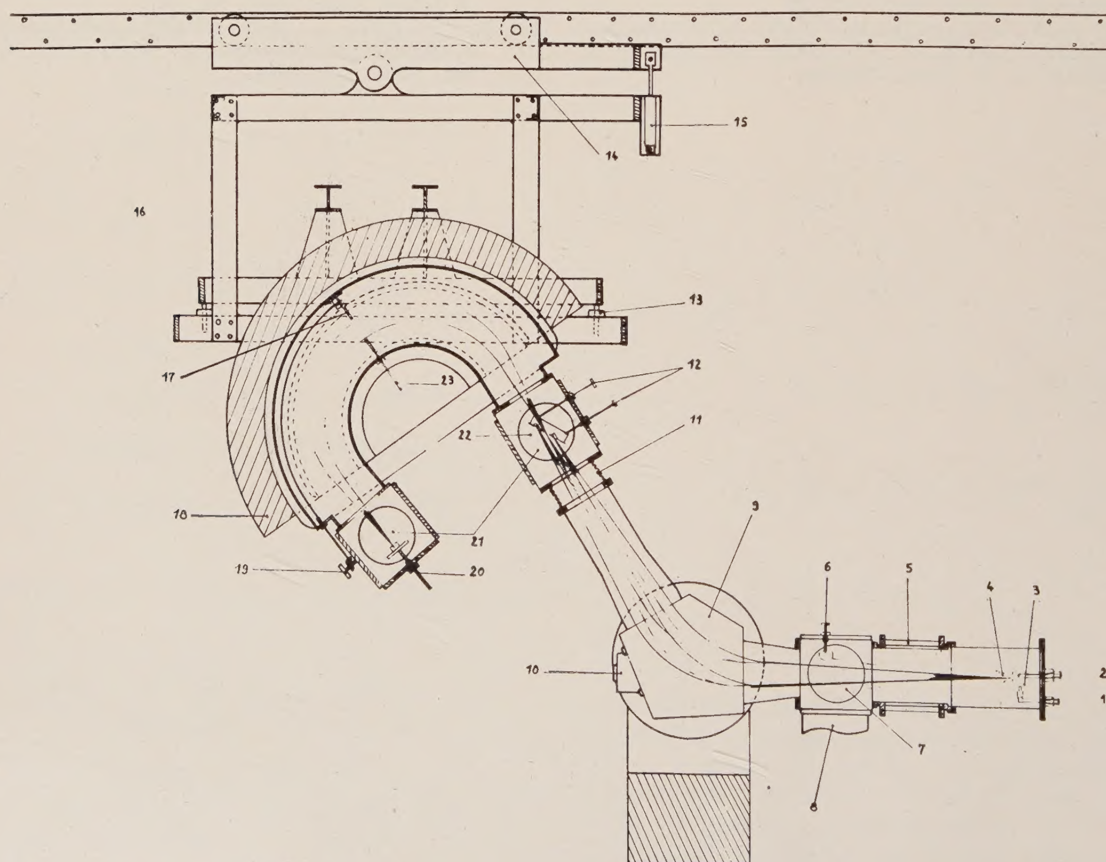


Fig. 1. — Schéma des principaux éléments du séparateur à double déviation magnétique utilisé dans cette expérience. 1-3 Source d'ions. — 4 Électrode accélératrice. — 5-8 Enceinte à vide et canalisation de pompage. — 9 Analyseur magnétique à 60° (champ homogène). — 12 Diaphragme intermédiaire situé dans le plan de focalisation du 1er analyseur et permettant la sélection d'un faisceau isotopique. — 18 Analyseur magnétique semi-circulaire à champ inhomogène d'indice ~ 0,5. — 20 Collecteur final.

fente convenablement taillée sépare les deux étages. Elle autorise le passage d'un isotope déterminé dans le deuxième étage, à l'exclusion de tous les autres.

L'expérience a porté sur le Cadmium. Le premier étage étant réglé sur un isotope donné, le second étage, par balayage du champ magnétique et enregistrement du courant fournissait un spectre de masse du faisceau admis. On avait ainsi, directement, mais limité aux composantes chargées, le spectre de la contamination isotopique du premier étage fonctionnant seul. Dans les conditions normales de fonctionnement ($p \simeq 1.10^{-5}$ mmHg) on enregistre, si le premier étage est aligné sur l'un des isotopes 110, 111, 112 ou 113 un

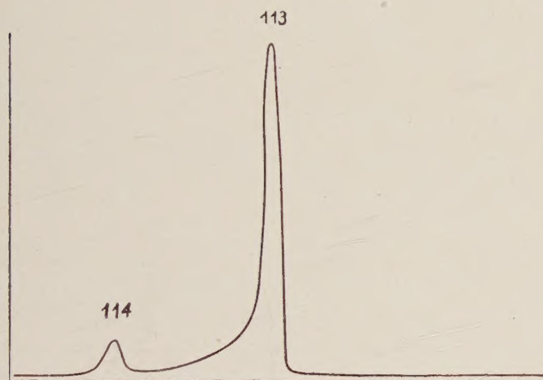


Fig. 2.

spectre analogue à celui de la figure 2 (relevé pour le ^{113}Cd). Le pic satellite n'existe pas si l'on aligne le premier étage sur les isotopes 114 ou 116. La hauteur du pic principal et celle du satellite sont proportionnelles aux abondances isotopiques de l'isotope admis et de l'isotope de masse immédiatement supérieure. De plus si l'on aligne le premier étage par interpolation sur l'un des isotopes absents 109 ou 115, on peut constater la présence à l'extrémité du second étage de pics dus respectivement aux ions du Cadmium 110 ou 116.

Si l'on fait croître la pression dans le premier étage (en injectant de l'argon) jusqu'à environ 5.10^{-5} mm de mercure l'intensité du pic principal et celle du pic satellite diminuent et on voit apparaître et croître deux autres pics (*fig.* 2). L'identification effectuée comme

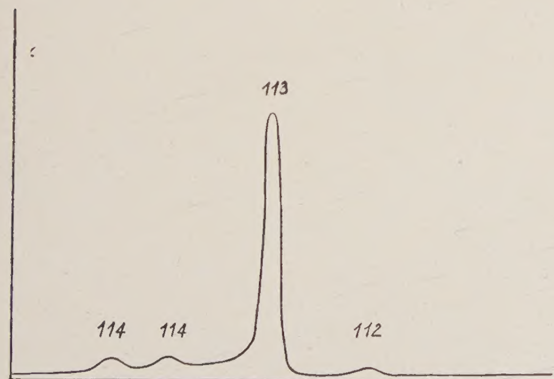


Fig. 3.

précédemment montre qu'il s'agit de faisceaux d'ions de Cadmium 112 et 114 que l'on doit attribuer à un phénomène de diffusion sans changement de charge dans le premier étage.

On constate, de plus, que la place de ces pics correspond très exactement à la dispersion du deuxième étage, alors que le premier pic satellite de Cadmium 114 est à une distance supérieure.

Cette position apparemment aberrante est attribuée à une incidence du faisceau de ^{114}Cd nettement différente de celle des autres faisceaux transmis dans le deuxième étage, associée à la présence d'un défaut d'ouverture dans cet étage au moment de ces expériences. La traînée de Cadmium 113 vers les pics 114 est due à ce défaut d'ouverture.

Si l'on intercepte les faisceaux d'ions au voisinage du diaphragme intermédiaire par des plaques métal-

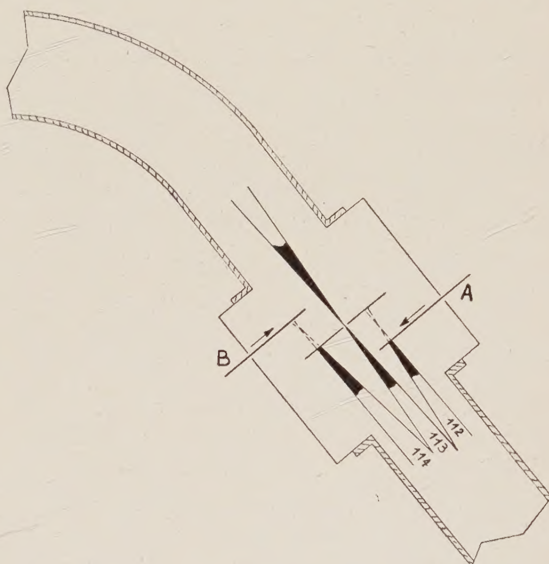


Fig. 4.

liques A ou B disposées comme sur la figure 4, on aboutit au résultat paradoxal au premier abord, qu'en approchant A progressivement, jusqu'à la limite (visible) du faisceau de ^{113}Cd on fait disparaître du spectre de la figure 3 le ^{114}Cd le plus éloigné sans qu'aucune atténuation des autres pics soit détectable. Si l'on pénètre plus avant dans le faisceau de ^{113}Cd les autres pics diminuent à leur tour et disparaissent.

Les phénomènes sont identiques si la plaque B est approchée du faisceau de l'autre côté du diaphragme.

L'intérêt pratique que cette observation présente pour l'amélioration de la pureté des isotopes séparés par voie électromagnétique est certain.

Dans le cas des appareils à un seul étage, on placera le diaphragme d'ouverture en avant du collecteur et du côté des isotopes plus légers.

L'application aux appareils composites est aisée. Si elle n'est pas indispensable pour les appareils à double déviation magnétique dont le deuxième étage redisperse les masses elle peut toutefois apporter une amélioration. Par contre, dans le cas du séparateur de

Saclay qui comporte un deuxième étage électrostatique [3] inapte à redisperser les masses, le contrôle de l'ouverture du faisceau admis dans le deuxième étage doit permettre des progrès sensibles.

Des résultats obtenus récemment, lors de la séparation des isotopes du mercure, confirment cette prévision.

Une explication de ce phénomène a été proposée par l'un de nous [4].

Lettre reçue le 30 mars 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bernas (R.), *J. Physique Rad.* (à paraître).
[2] Bernas (R.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 34.
[3] Cassignol (C.), *J. Physique Rad.*, 1956, **11**, 113 A.
[4] Cassignol (C.), Rapport CEA n° 1185, 1959, 37.

ÉNERGIE DE VIBRATION-ROTATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES. NOTE SUR LES TABLES DES COEFFICIENTS DE L'HAMILTONIEN TRANSFORMÉ DU SECOND ORDRE

Par M. L. Grenier-Besson, G. Amat et S. Maes,
Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

Nous avons donné dans une publication antérieure [1] les valeurs des coefficients ${}^{\alpha\beta\ldots}_{(2)}Y^{cd\ldots}_{ab\ldots}$, ${}^{\alpha\beta\ldots}_{(2)}T^{cd\ldots}_{ab\ldots}$, ${}^{\alpha\beta\ldots}_{(2)}U^{cd\ldots}_{ab\ldots}$ figurant dans les hamiltoniens du second ordre : h'_2, h''_2, h'''_2.

Dans les Tables I, II et III de la référence [1], ces coefficients sont exprimés sous une forme générale, valable pour n'importe quelle molécule. Mais la Table IV a été établie en faisant certaines hypothèses sur la nature des coefficients k_{abc} non nuls du potentiel cubique. Ces hypothèses, explicitées dans le Tableau A de [1], sont certainement valables pour les molécules linéaires et les molécules asymétriques. Elles étaient également en accord avec la forme généralement utilisée pour le potentiel cubique des molécules à symétrie ternaire (voir par exemple [2] pour le modèle XY_3). Nous avions admis que le Tableau A et, par conséquent, la Table IV étaient valables pour toutes les molécules à l'exception des molécules à symétrie sphérique (modèles XY_4 tétraédrique et XY_6 octaédrique (1)).

Cependant, certaines difficultés rencontrées récemment par M. L. Grenier-Besson dans l'étude des résonances rotationnelles du type l [4] nous ont amenés à penser que la question du potentiel cubique des molécules à symétrie axiale devait être reprise et faire l'objet d'une étude générale pour les différents groupes de symétrie. Cette étude a été effectuée par L. Henry en collaboration avec G. Amat [5] : elle a montré que des termes avaient été omis dans les potentiels cubiques utilisés précédemment par divers auteurs pour les molécules à symétrie ternaire.

En ce qui concerne la référence [1], la Table VI est valable pour les molécules linéaires et pour les molécules asymétriques (2). Le texte doit donc être modifié de la façon suivante :

— Page 787, première colonne, 5 lignes avant la fin, supprimer : « molécule à symétrie axiale ou une ».

— Page 787, deuxième colonne, 10 lignes avant la fin, lire : « molécules à symétrie axiale ou sphérique ».

(1) Pour ces molécules voir [3].

(2) Une Table analogue à la Table IV peut être établie pour les molécules à symétrie axiale ou sphérique en partant des Tables I, II, III et en utilisant pour les k_{abc} les résultats donnés dans les références [5] ou [3].

Lettre reçue le 28 mai 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Grenier-Besson (M. L.), Amat (G.), Maes (S.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 781.
[2] Shaffer (W. H.), *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 607.
[3] Moret-Bailly (J.), *Cahiers de Physique*, 1959, **112**, 476.
[4] Grenier-Besson (M. L.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 555.
[5] Henry (L.) et Amat (G.), « The cubic anharmonic potential function of polyatomic molecules », à paraître, *J. Chem. Phys.*

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 2e trim. 1960. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).